



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**STUDIUM VLIVŮ, KTERÉ OVLIVŇUJÍ REAKTIVITU
VÁPENCŮ**

STUDY OF THE INFLUENCES THAT AFFECT THE REACTIVITY OF A LIMESTONE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dorothea Sklenářová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Dorothea Sklenářová
Název	Studium vlivů, které ovlivňují reaktivitu vápenců
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. OATES, J.A.H., Lime and Limestone Chemistry and Technology, Production and Uses
2. BREF Cement, Lime and Magnesium Oxide Manufacturing Industries
3. MARKGRAF, S.A., REEDER, R.J., High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, J. Am. Miner., vol. 70, 1985
4. CHENG, Ch., SPECHTL, E., KEHSE, G., Influences of the origin and material properties of limestone on its decomposition behaviour in shaft kilns, J.ZKG, vol. 1 2007

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude zabývat výzkumem vlivu stáří, geneze, morfologie a složení vápence na jeho reaktivitu. Studována bude zejména rychlost dekarbonatace a dále reaktivita metodou Bischof-Uhde. Cílem práce je pokusit se definovat vztah vlastností suroviny na její reaktivitu a rychlost a průběh dekarbonatace.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice. Popsat zdroje a typy vápenců. Vyhodnotit dostupnou literaturu v oblasti metodiky a hodnocení reaktivity vápenců pro mokrou vápencovou vypírku a v oblasti vlivů na rychlost dekarbonatace kalcitu.

Experimentální část:

- 1) Provést komplexní rozbor a popis vzorků vápenců a dostupných dat získaných v rámci řešení grantového projektu. Na základě analýzy dat provést výběr souboru vzorků pro experiment
- 2) Stanovit na vybraných vzorcích reaktivitu metodou Bischof-Uhde eventuálně jinou titrační metodou a vyhodnotit vliv stáří, geneze, morfologie a složení suroviny na výsledek.
- 3) Provést výpal sady vybraných vzorků vápenců v pomoci XRD s vysokoteplotní komorou eventuálně pomocí DCS. Vyhodnotit proces dekarbonatace kalcitu z pohledu mikrostruktury vznikajícího CaO zejména z pohledu krystalinity produktu. Pokusit se nalézt souvislost mezi vlastnostmi suroviny a výsledkem experimentu.

Rozsah práce cca 80 - 100 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Práce je součástí grantového zadání a zabývá se vlivem vstupní suroviny, tedy vápence, na reaktivitu a rychlost dekarbonatace. Cílem práce je zjistit, jaký vliv a vztah má chemické složení, petrografie, geneze a diagenese, porozita a mikrostruktura vápenců na reaktivitu a rychlost a průběh dekarbonatace. Předmětem experimentální části potom je vyhodnocení analýz provedených na vzorcích vápenců, jako je porozita, reaktivita zjištěná metodou Bischof-Uhde a proces dekarbonatace kalcitu z pohledu krystalinity produktu.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vápenec, petrografie, geneze, diagenese, desulfatace spalin, mokrá vápencová vypírka, reaktivita, metoda Bischof-Uhde, krystalit,

ABSTRACT

This thesis is a part of grant assignment and focuses on the effect and properties of input material, limestone, on reactivity and speed of decarbonation. The aim of this thesis is to find the effect of chemical composition, petrography, genesis and diagenesis, porosity and microstructure of limestones on reactivity and speed and profile of decarbonation. The experimental part of thesis describes analysis of chosen limestone samples regarding porosity, reactivity by Bischof-Uhde method and process of decarbonation of calcite in term of crystallinity of product.

KEYWORDS

Limestone, petrography, genesis, diagenesis, flue gas desulfurization, wet limestone scrubbing, reactivity, Bischof-Uhde method, crystallite,

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Dorothea Sklenářová *Studium vlivů, které ovlivňují reaktivitu vápenců*. Brno, 2018. 90 s., 13 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 10. 1. 2018

Bc. Dorothea Sklenářová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala panu Ing. Karlu Dvořákovi, Ph.D. za jeho odborné a pedagogické vedení, cenné připomínky, vstřícnost a ochotu při konzultacích diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala svým rodičům za morální a materiální podporu po celou dobu mého studia.

Obsah

Úvod	1
TEORETICKÁ ČÁST	3
1. Historie	3
2. Vápence	4
2.1. Formování vápenců	4
2.1.1. Sedimentace	5
2.1.2. Diagenese	7
2.2. Typy vápenců.....	9
2.3. Krystalografie vápenců	14
2.4. Ložiska vápenců	15
2.5. Dolomity.....	16
3. Vápno.....	18
3.1. Vzdušné vápno	18
3.2. Hydraulické vápno	19
4. Technologie výroby	19
4.1. Těžba vápence.....	19
4.1.1. Transport	20
4.1.2. Drcení a mletí.....	20
4.2. Výpal vápna	20
4.2.1. Pecní systémy	21
4.3. Vápenky na území České republiky	23
4.4. Další zpracování vápna.....	23
4.5. Výroba vápenného hydrátu.....	24
5. Využití vápenců a vápna mimo stavebnictví	24
5.1. Desulfatace energetického průmyslu.....	26
6. Krystalické látky	29
6.1. Krystalit	29
6.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)	30
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	32
1. Cíl práce	32
2. Metodika práce a postup.....	32
2.1. Etapa I – analýza vzorků.....	33
2.2. Etapa II – reaktivita vápenců.....	33
2.3. Etapa III – dekarbonatace kalcitu	37

3. Použité suroviny, přístroje a vybavení	40
3.1. Suroviny.....	40
Vápence	40
3.2. Přístroje a vybavení.....	41
4. Vyhodnocení výsledků	43
4.1. Etapa I – analýza vzorků.....	43
Vzorek A.....	43
Vzorek B.....	44
Vzorek C.....	45
Vzorek D.....	46
Vzorek E.....	47
Vzorek F	48
Vzorek G	49
Vzorek H	50
Vzorek I.....	51
Vzorek J.....	52
4.1.1. Objemová hmotnost.....	53
4.1.2. Porozita	53
4.2. Etapa II – reaktivita vápenců.....	54
4.2.1. Granulometrie.....	54
4.2.2. Porozita	57
4.2.3. Reaktivita	58
4.3. Etapa III – dekarbonatace kalcitu	61
4.3.1. Velikost krystalitů.....	62
5. Diskuze výsledků	69
5.1. Etapa I – analýza vzorků.....	69
5.2. Etapa II – reaktivita vápenců.....	70
5.3. Etapa III– dekarbonatace kalcitu	71
6. Závěr.....	73
Použitá literatura	74
Seznam obrázků, tabulek a grafů.....	77
Seznam příloh	80
Dílčí výpočty velikost krystalitů	81

Úvod

Jako stavební materiál, pojivo nebo aktivní příměs, jsou vápenec a vápno využívány už od dob starověku. Pro svou snadnou dostupnost, opracovatelnost a široké pole využitelnosti byl vápenec v různých podobách využíván napříč staletími ve všech koutech světa. S příchodem průmyslové revoluce a s ní spojeným rozvojem výroby oceli, začaly být na vlastnosti vápence a vápna kladeny stále vyšší nároky. Ustupovalo tak nevyhovující pálení vápenců v milířích a začaly být budovány první specializované výroby pouze pro výrobu vápna. S rozvojem vědy a techniky byla stále častěji pokládána otázka, proč při dodržení stejných postupů a pálicích parametrů získám po výpalu dvou vzorků vápence dvě vápna odlišných vlastností a chování. Během posledních padesáti let se této problematice věnovalo mnoho vědeckých prací. Mezi ty nejvýznamnější patří práce pánů Wuhlera [1], Schieleho [2], Hedína[3] nebo Cremera a Nitscheho [4]. Dvojice Hogewonning a Wolter pak v roce 2011 vytvořili velice obsáhlou souhrnnou studii[5] všech dosavadních dostupných poznatků o vápencích a produktech z nich vyrobených. Sami provedli nespočet analýz na souboru několika různorodých vzorků odebraných z ložisek nacházejících se však pouze na území Německa. [6]

Podobně jako výzkum pánů Hogewonninga a Woltera je i tato práce součástí většího výzkumu, jehož předmětem zkoumání jsou opět vápence, jejich fyzikální a chemické vlastnosti a chování. Na rozdíl od jejich práce však námi analyzované vzorky, mající mimořádnou čistotu, pochází z různých zemí světa jako například Norsko, Francie, Polsko, Belgie, Itálie, Portugalsko, USA, Brazílie, Malajsie a Rusko. Stejně pestré jako původ ložiska vápenců je i jejich geologické stáří. Nejstarší vzorky pochází z období starohor (proterozoika) a nejmladší z období třetihor (paleogén). Jsou však zastoupeny i vzorky pocházející z období prvohor (ordovik, devon, karbon, perm) a druhohor (trias, jura, křída). Rozmanitost vzorků lze nalézt i v typu vápence a ve způsobu jejich geneze a diagenese, s čímž přímo souvisí i jejich porozita a objemová hmotnost.

Tato práce si tedy klade za cíl popsat způsob vzniku a petrografii vápenců, stejně tak jako i jejich charakteristické vlastnosti, které mohou ovlivnit reaktivitu a proces dekarbonatace.

TEORETICKÁ ČÁST

1. Historie

Jak vápence, tak i vápno jsou suroviny používané napříč celou historií lidské rasy. Z archeologických nalezišť víme, že už v době kamenné byl vápenec používán jako stavební kámen. Nejinak tomu bylo i ve starověku, kdy byl vápenec využíván například pro stavbu pyramid v Gíze. Po Nilu byly dopravovány bílé vápencové kvádry, které následně měly sloužit jako obkladní materiál pyramid. Také celá antická města byla vybudována z metamorfovaného vápence – mramoru. Byl to honosný kámen, který se snadno těžil a opracovával. Těšil se tak širokému užití – od kvádrů pro stavbu chrámů, přes obkladové prvky s reliéfy a ozdobné hlavice sloupů, až po nesčetné množství soch. Římané však našli pro vápenec další využití. Kromě toho, že se z něj stavěly veškeré cesty a akvadukty, byl vápenec také běžně používán pro zúrodnování půd. Po staletí byl pak využíván jak pro stavební účely, tak i ve sklářství, pro zpracování kovů a později pro výrobu portlandského cementu. [7][8]

Vápenec se používal nejen jako kamenivo, ale jako vápno se spolu se sádkou řadí mezi nejstarší a nejpoužívanější pojivové složky. Za objev vápna se považuje, náhodný výpal vápence, kterým bylo obloženo ohniště. Nejstarší nález vápenné pece byl učiněn v Khafajah v Mezopotámii, území dnešního Iráku, a její období vzniku bylo stanoveno na 2450 let před naším letopočtem. Z doby římské říše se nám dochovaly vápenné pece, jež byly budovány uvnitř vojenských opevnění, a vápno z nich bylo používáno pro expanzi impéria. První zmínky o použití vápna máme z východního Turecka, kde přibližně před 10 000 lety bylo použito jako malta v mozaice. Spolu s jílem bylo vápno používáno jako pojivo při stavbě pyramid v Egyptě, v Tibetu a také při stavbě Velké čínské zdi. Civilizace rozkládající se na březích Středozemního moře (Řekové, Římané, Féniciáné a Kartaginci) nejen že cíleně pálili kusy vápence a mramoru, ale dokonce ve 13. století před naším letopočtem byl zaznamenán důkladný postup, kdy bylo mícháno vápno se sopečným popelem z města Pozzuoli. Tyto směsi byly velice pevné a dokázaly tvrdnout i ve vodě. Odtud pak název pucolán pro směs popele (sopečného) reagujícího s Ca(OH)_2 . Stejná směs byla pak použita i Féniciány, kteří k vápnu přidávali cihelnou

moučku, a Řeky, jež spolu s vápnem mísili písek z ostrova Santorini, který je vulkanického původu. [7][8]

Se zánikem římské říše došlo i k úpadku všech poznatků o vápně a jeho možných hydraulických vlastnostech. Jedním z mála míst, kde se pokračovalo stejným způsobem přípravy, bylo Porýní. Až do 12. století mísili vápno a tufové rýnské trasy pro pojivo nebývalých vlastností. Po krátké odmlce se během 16. století italský architekt Palladius zmiňuje o vápně získaném pálením vápence těženým nedaleko Padovy, jenž má unikátní vlastnosti. Bylo to dáno obsahem jílových podílů, díky kterým výpalem a následným smícháním s vodou vzniklo hydraulické pojivo. V průběhu 18. století se na území Itálie již rozlišují dva druhy malt, a to malty vyrobené ze vzdušného vápna a malty vyrobené z vápna hydraulického. V roce 1780 v Londýně se Bryan Higgins zabýval změnami vlastností páleného vápna při použití některých popelů a publikoval *Pokusy a pozorování učiněná pro zlepšení umění přípravy a aplikování vápenatých cementů a přípravy páleného vápna*. O šestnáct let později našel James Parker způsob, jak vyrobit hydraulický cement z nečistého vápence s obsahem jílu z jihovýchodního pobřeží Anglie. Nazval jej Parkerův cement nebo také římský cement a nechal si jej patentovat. Evropou se dále šířilo osvícenství a bylo neodmyslitelně spjata s vědou. Rozvoj chemie měl tak za následek, že kolem roku 1813 Louis Joseph Vicat podrobil různé vzorky vápence chemické analýze. Zjistil, jaký vliv má v surovině jíl (že nositeli hydraulických vlastností jsou oxidy CaO , SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 viz. Hydraulické vápno) a následně záměrně páčil jíl s vysokoprocentním vápnem. [8][9]

2. Vápence

Vápence jsou běžně se vyskytující horniny různého stáří, původu vzniku, tvrdosti, struktury a chemického složení, avšak všechny jsou primárně (z více než 85 %) tvořeny uhličitánem vápenatým (CaCO_3) a to v krystalické podobě kalcitu nebo aragonitu.

2.1. Formování vápenců

K formování vápenců docházelo během několika geologických ér (viz Obrázek 1). Ty nejstarší ložiska vápenců, dnes stále využívána pro průmyslovou výrobu, pochází

z proterozoika a jsou i několik tisíců miliónů let stará. Vrcholné období vzniku vápenců bylo v devonu a poté pokračovalo i během period jura a křída.[16]

Geologický čas			
Eon	Éra	Perioda	Miliony let
fanerozoikum	kenozoikum	kvartér (čtvrtohory)	0
		neogén	2,6
		paleogén	23
	mezozoikum (druhohory)	66	
		křída	145
		jura	201
	paleozoikum (prvohory)	trias	252
		perm	299
		karbon	359
		devon	419
		silur	443
		ordovik	485
		kambrium	541
prekambrium	proterozoikum (starohory)		2500
	archaikum (prahory)		3800
	hadaikum		4600

Obrázek 1 Geologický čas
(zdroj <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444594259>)

Transport uhličitánových částic byl zapříčiněn působením gravitace (svahové pochody), větru (eolitické pochody), vody (říční – fluviální pochody a marinní – vlivem mořské vody) a ledu (glaciální pochody). K následné akumulaci, usazování částic a vzniku ložisek docházelo v mělkých vodách (pláže, laguny, útesy, přílivové mělčiny, pevninské šelfy, oceánské pánve) vlivem ztráty transportní energie. Takto rozmanité sedimentační prostředí vedlo k vzniku mnoha druhům ložisek, jejichž charakteristické vlastnosti souvisí s konkrétním prostředím, ve kterém byly vytvořeny. [7]

2.1.1. Sedimentace

Existují dva procesy usazování uhličitánu vápenatého – organický a anorganický. Organický proces sedimentace zahrnuje mnoho druhů organismů, kteří vytvářejí vápenaté schránky, kostry nebo uhličitany přímo vylučují. Anorganický proces usazování pak znamená přímé vysrážení nebo krystalizaci uhličitánu. [7]

Většina dnes pro průmysl těžených ložisek je organogenního původu. Živé organismy, které se aktivně podílí na vzniku uhličitánů, nalezneme ve všech světových vodstvech, mořích a oceánech. Patří k nim například různé druhy mlžů, plžů, ramenonožců, korálů,

hub, mechovek, ostnokožců, lasturnatek, dírkonošců a řas. Tyto organismy dokáží většinou přežít pouze ve velmi čistých vodách se specifickými podmínkami pro život (Velký bariérový útes), a tak následné složení vápenců bývá s vysokým obsah uhličitánů vápenatých a hořečnatých, který mnohdy přesahuje 98 %. Hlavními řídícími faktory, které určují míru produkce uhličitany, jsou koncentrace iontů vápníku (Ca^{2+}), hořčíku (Mg^{2+}) a oxidu uhličitého (CO_2), teplota vod, jejich hloubka, salinita a kalnost. Tyto faktory vedly k tomu, že dnes největší známá ložiska vznikala v mělkých mořských vodách v tzv. epipelagické zóně a to mezi 30° severní zeměpisné šířky a 30° jižní zeměpisné šířky. Vlivem kontinentálního driftu však mohlo dojít k tomu, že se některá ložiska dnes už nacházejí mimo tuto oblast. Podobně jako uhličitany vzniklé v mořích a oceánech vznikly uhličitany i ve vnitrozemských vodách, ale na rozdíl od těch mořských, tato ložiska jsou menšího charakteru a pro komerční využití jsou spíše nezajímavá. [7]



Obrázek 2 Organogenní vápenec (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj <http://departments.fsv.cvut.cz/>)

Druhým způsobem ukládání je anorganický proces (též chemogenní), kdy dochází k vysrážení uhličitany vápenatého jak z mořských, tak i z vnitrozemských vod. Jedná se o velmi pomalý proces růstu krystalů na povrchu pevné látky. Takto vznikla komerčně významná ložiska travertinu, evaporických a oolitických vápenců. Také některé dolomitické sedimenty vznikly anorganickými procesy, a to přímým vysrážením z mořských a jezerních vod. [7]



Obrázek 3 Chemogenní vápenec – travertin (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj <http://departments.fsv.cvut.cz/>)

2.1.2. Diagenese

Poslední fází vzniku sedimentárních hornin je diagenese a dochází při ní k litifikaci (zpevňování) naakumulovaného materiálu organickými, fyzikálními a chemickými procesy. Na vzniku vápence se tak může podílet šest procesů. Jsou jimi mikrobiální mikritizace, tmelení, neomorfismus, rozpouštění, kompakce a dolomitizace.

- Mikrobiální mikritizace – sinice a další organismy, jako jsou houba sírová (*Cliona celata*), mlži, mnohoštětinatci a houby, se zavrtávali do uhličitánových usazenin. Tyto otvory byly následně zaplněny strukturou uhličitanu vápenatého, která se nazývá mikrit, a nejčastěji tvoří obálku kolem skeletálních zrn.
- Tmelení – je důsledkem průchodu vody, která je přesyceným roztokem CaCO_3 , porézní strukturou vápencových usazenin. Tím dochází k růstu kalcitových krystalů v pórech a následně ke spojení usazenin. Nejběžnější tmelící složkou ve středně a hrubozrnných vápencích je sparit a kalcitový sparit, avšak v některých vápencích může dojít i ke krystalizaci oxidu křemičitého ve formě křemene.
- Neomorfismus – rekrystalizace daná rozpouštěním a opakovaným vysrážením. Jelikož má aragonit ve vodním prostředí vyšší rozpustnost, postupem času

dochází k jeho rekrystalizaci a vzniku kalcitu s nízkým obsahem Mg^{2+} iontů. Kalcit následně rekrystalizuje do větších krystalitů a tímto procesem, za mnoha dalších podmínek, dochází k pomalému rozpouštění hořčíku ve vysoko hořečnatých kalcitech za vzniku usazenin s nízkým obsahem hořčíku.

- Rozpouštění – vlivem proudění podpovrchových vod (s nízkou mineralizací) skrze vápencové podloží dochází k postupnému rozpouštění (korozi) hornin a vzniku rozsáhlých podzemních systémů chodeb, komínů a kavern. Tyto oblasti nazýváme jako krasové.
- Kompakce – je důsledkem procesu, který se nazývá pohřbení. Kompakci dělíme na mechanickou, která je kombinací fyzikálních procesů (přeskupení částic pro prostorově úspornější a stabilnější pozice, deformace velkých klastů, tmelů a mikritických obálek za vysokých teplot a tlaků), a chemickou, ke které dochází při hlubším pohřbení a má za následek rozpuštění základní hmoty.
- Dolomitizace – vede k tvorbě minerálu dolomitu $CaMg(CO_3)_2$ (viz 2.5 Dolomity) a dochází k ní hned po usazení materiálu ještě v blízkosti povrchu sedimentu nebo také mnohem později ve fázi pohřbení. Dolomity jsou tak nejstaršími uhličitany horninami světa a mnohé vznikaly v období Prekambria. [7][13]

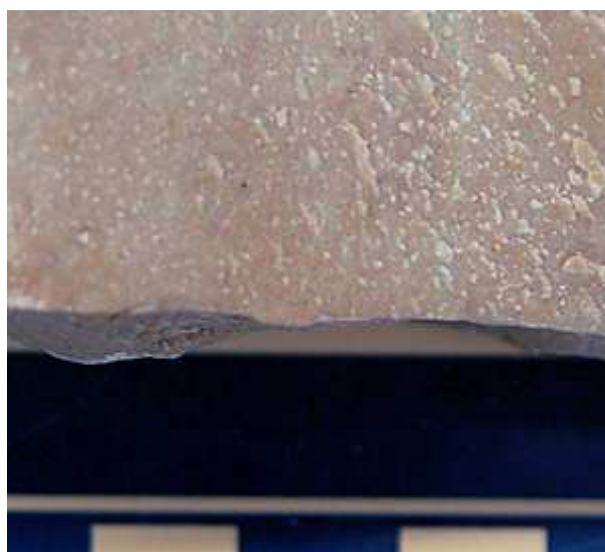
K většině z těchto procesů diagenese dochází v jednom ze třech prostředí. V mořském prostředí jsou sedimenty v přímém kontaktu s mořskou vodou, která obsahuje rozpuštěný hořčík a může být nenasycena i nasycena roztokem uhličitanu vápenatého. V prostředí podpovrchové (podzemní) vody jsou sedimenty v kontaktu s vodou s nízkým obsahem hořčíku a tyto vody bývají následně nasyceny uhličitany vápenatým. V prostředí pohřbení jsou sedimenty vystaveny vysokým tlakům a teplotám, vody zde jsou různého složení. [7]

Interakce mezi procesy a prostředím mohou být obzvláště složité a mají zásadní vliv na vlastnosti vápence. Některé vápence, jako například křída, nebyly zcela zkompatněny. Jsou vysoce porézní, mikrokrytalické a obsahují dobře definované fosílie. Jiné, jako je třeba mramor, byly zcela metamorfované, mají minimum pórů, jsou vysoce krystalické a neobsahují žádné rozpoznatelné fosílie. [7]

2.2. Typy vápenců

Stejně mnoho, jako je možností vzniku vápenců, je i jejich forem. Mají různé podoby a následující výčet popisuje většinu dnes známých ložisek.

- Biosparity jsou nejrozšířenějším typem velkých ložisek vápenců. Jsou složeny z fragmentů vápenatých koster a malých skořápek, jež jsou uloženy v matrici rekrystalizovaného kalcitu. Jsou typické pro vápence vzniklé během prvohor v periodě karbon. [7]
- Mikrity jsou vápence pocházející z karbonátového bahna nebo naplavenin. [7]



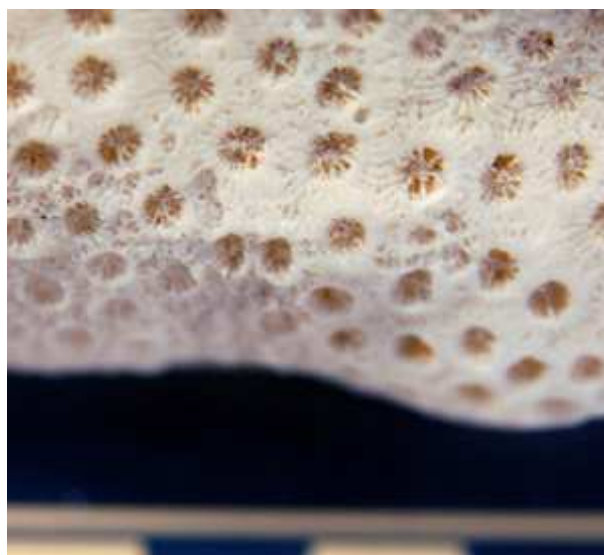
Obrázek 4 Mikritický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)

- Biomikrity jsou vápence obsahující kostry nebo části pozůstatků organického původu, které jsou uloženy v mikritové matrici. [7]



Obrázek 5 Biomikritický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)

- Útesové vápence jsou valy organického materiálu, které se často skládají z úplných skeletů živočichů a rostlin. Jsou tedy vysoce fosilní a postrádají strukturu dobře ložených vápenců, neboť k akumulaci materiálu docházelo na vyvýšených místech pod vodní hladinou. V některých případech jsou tyto vápence i několik tisíců kilometrů dlouhé a jsou známé jako pobřežní, bariérové nebo atolové útesy (a mnoho dalších druhů). Jejich výskyt je převážně v tropických oblastech. [7]



Obrázek 6 Útesový vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)

- Algal (řasové) vápence. Zde se jedná o biosparitické nebo biomikritické vápence, jejichž vznik je přímo spojen s produkcí a sedimentací mořských řas. [7]



Obrázek 7 Řasový vápenec (autor Norman R. King; zdroj <http://www.lakeneosho.org/King1Pic157-Tech.html>)

- Oolitické vápence jsou tvořeny kulovými zrny, známými jako ooidy, které mohou být až 1 mm velké. Vznikly v turbulentních vodách jako produkty činnosti řas a to tak, že po vysrážení uhličitanu vápenatého řasami došlo k stmelení a změně v kalcit. [7]



Obrázek 8 Oolitický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)

- Dolomit je nejen název minerálu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), ale také takto nazýváme horninu, která je tímto minerálem (více než 90 %) tvořená. Sedimenty dolomitu

se často vyskytují jako část větších ložisek vápenců, ale mohou se vyskytovat také samostatně v ložiscích nemalých rozměrů (viz 2.5 Dolomity). [7]



Obrázek 9 Dolomit (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj <http://geologie.vsb.cz>)

- Křídý jsou měkké porézní vápence bílé barvy, které vznikaly usazováním nepatrného množství naplavenin a velkého množství organického materiálu, jako byly destičky řas kokolitek (*Coccolithophorida*), skelety dírkonošců a často také větší fosilie ramenonožců, mlžů a ostnokožců. K samotnému usazování docházelo na mořském dně v hloubkách od 50 do 400 m v období druhohor v periodě křída, podle které taky tyto vápence nesou název. Dnes se největší známá ložiska nacházejí v severozápadní části Evropy a na některých místech Severní Ameriky. [7]



Obrázek 10 Křída (autor Hobart M. King; zdroj <https://geology.com/rocks/limestone.shtml>)

- Mramor je metamorfovaný vápenec, který byl zcela rekrystalizovaný a zpevněný za hydrotermálních podmínek. Vzniká z vápenců vysoké čistoty

a pokud obsahuje pouze kalcit, je čistě bílý. Jestliže mramor obsahuje nečistoty (dolomit, oxidy železa, jíly), může díky nim získat charakteristickou barvu nebo strukturu (žíly, skvrny). Díky své snadné opracovatelnosti a leštitelnosti byl mramor hojně využíván v době antiky, avšak i v dnešní době je velmi žádaným materiálem. [7]



Obrázek 11 Kalcitový mramor (autor Hobart M. King; zdroj <https://geology.com/minerals/calcite.shtml>)

- Travertin je porézní hornina tvořená krystaly kalcitu, který vzniká vysrážením uhličitanu vápenatého z minerálních vod. Ložiska jsou pevninská a nachází se v blízkosti přírodních termálních pramenů a vřídél. Pro svůj neobvyklý vzhled se používá jako obkladový a dekorativní kámen. (Viz Obrázek 3) [7]
- Pěnovce (Tufa) je podobně jako travertin chemicky vysrážený uhličitán vápenatý, avšak na rozdíl od travertinu nemá patrnou horizontální strukturu sedimentu. V důsledku jiného procesu litifikace je také daleko měkčí. Pěnovec vzniká ve vodních tocích a mokřadech, kde v důsledku rychlého srážení tvoří povrchovou krustu, následkem čeho může obsahovat i fosilie některých organismů a rostlin. Je porézní, světle šedé barvy, ale může být zabarven i do žluta nebo červena. [7]



Obrázek 12 Pěnovce (autor Hobart M. King; zdroj <https://geology.com/rocks/limestone.shtml>)

Jedno z dalších dělení vápenců je založeno na vnitřní textuře horniny. Rozlišujeme pět základních typů: [7]

- Mudstone (kalcitový) – jedná se o stmelené kalcitové bahno (nebo mikrit) s několika málo hrubšími zrny
- Wackestone – obsahuje více než 10 % hrubších zrn rozdělených v kalcitovém tmelu
- Packstone – je tvořen hrubšími zrny, která jsou v těsném kontaktu s kalcitovým tmelem
- Grainstone – téměř postrádá matrici či tmel, je tvořen primárně jen zrny
- Boundstone – tato textura je tvořena komponenty, u kterých došlo ke spojení během depozice (například útesy)

2.3. Krystalografie vápenců

Uhličitan vápenatý (CaCO_3), jako hlavní složka vápenců, má v krystalické formě několik polymorfních modifikací. Primárně se jedná o minerál kalcit a některými krystalizačními procesy může vznikat i minerál aragonit. Vznik třetí modifikace uhličitanu vápenatého, vateritu, v přírodě však není takřka znám.

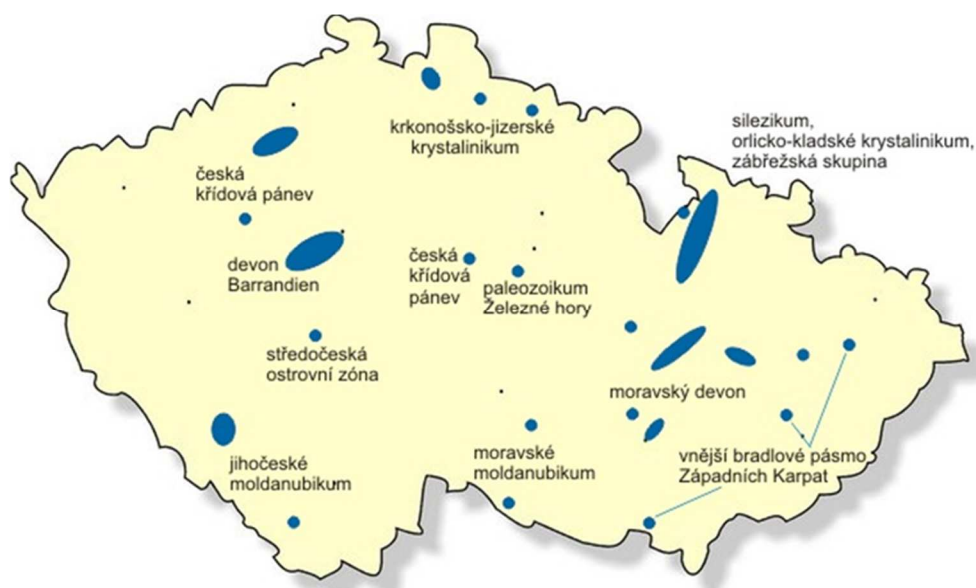
- Kalcit je zrnitý, stébelnatý nebo krápníkovitý minerál bílé barvy (neprůhledný) často zabarvený do šeda, žluta, hněda či červena. Je jedním z nejrozšířenějších minerálů naší planety a stejně jako korund nebo křemen má klencovou (trigonální) krystalickou soustavu. Jeho vznik je nejčastěji spojen s rekrystalizací sedimentů, ale

může vznikat i vysrážením (travertin, pěnovec) nebo metamorfováním (mramor). Kalcit ve své čisté formě tvoří čiré krystaly, které mohou dosahovat i několik metrů (Island). Tyto krystaly jsou dnes těženy už jen výjimečně, ale dříve byly využívány jako polarizační hranoly v některých optických zařízeních a údajně jako tzv. sluneční kámen byly Vikingy používány k navigaci plavidel na moři. [14]

- Aragonit je minerál vyskytující se v mnoha barevných variantách od bílé a šedé, přes žlutou a zelenou, až po červenou, modrou a fialovou. Může být čirý nebo zakalený a skelně až matně lesklý. Tvoří velmi různorodá seskupení krystalů (vrstevnaté, celistvé a porézní, stébelnaté, kulovité, paprsčité nebo krápníkovité) a jeho krystalografická soustava je na rozdíl od kalcitu kosočtverečná (ortorombická). Výskyt v přírodě je méně četný, než je tomu u kalcitu. Nejběžnější výskyt je v karbonátových horninách (vápence, magnezity, siderity) a evaporitech, ale často se nachází i v dutinách vulkanických hornin, v blízkosti termálních pramenů a vřídél nebo v puklinách serpentinitů. [15]
- Vaterit je metastabilní formou uhličitanu vápenatého. Na rozdíl od kalcitu a aragonitu má velmi vysokou rozpustnost, v důsledku čehož rekrystalizuje při teplotách do 30 °C jako kalcit a při teplotách vyšších jak 40 °C jako aragonit. Je bezbarvý, jeho krystaly jsou šesterečné (hexagonální) a jejich velikost bývá zpravidla v řádech mikrometrů až milimetrů. V přírodě lze vaterit najít spíše vzácně. Je to například v blízkosti termálních pramenů a vřídél, neboť v přítomnosti síranů roste jeho stabilita. [16][17]

2.4. Ložiska vápenců

Ač bývá vznik vápenců primárně spojován s moři a oceány a Česká republika je státem vnitrozemským, nachází se na jejím území hned několik významných ložisek. Mezi ty nejvýznamnější patří krasové oblasti devonského vápence Český a Moravský kras. Další ložiska nacházející se na Moravě (převážně devonské vápence) jsou na Jesenicku, v okolí města Štramberk, Hranic na Moravě, Vitošova a Mokrý. V Čechách pak ložiska vápenců můžeme najít v okolí města Prahy, Radotína, Loděnice, Prachovic, Čížkovic, Velkých Hydčic a na Šumavě. [10]



Obrázek 13 Ložiska vápenců na území ČR (zdroj <http://geologie.vsb.cz/loziska>)

Ložiska vápence v Evropě se nacházejí snad v každé zemi, ale mezi nejvýznamnější patří ty ve Francii, Belgii, Německu, Dánsku, Polsku, Rumunsku, Velké Británii, Portugalsku, Španělsku, Itálii Chorvatsku a Řecku. Ve světě se pak významná ložiska nachází v Číně, USA, Indii, Brazílii, Mexiku nebo také ve Vietnamu, Indonésii, Thajsku, Rusku a Turecku.

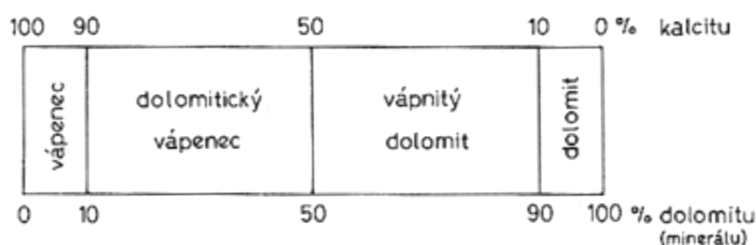
2.5. Dolomity

Ve vápencích může být část uhličitanu vápenatého nahrazena uhličitanelem hořečnatým. Je-li tomu tak, v hornině se poté nachází minerál dolomit, který má chemický vzorec $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (uhličitan hořečnatovápennatý). Rychlost tvorby dolomitu je ve srovnání s kalcitem a aragonitem nižší (pomalejší) a také na rozdíl od kalcitu a aragonitu žádný organismus neprodukuje přímo dolomit. Čistý minerál má bílou barvu, ale vlivem nečistot může barevně přecházet ze žluté a zelené barvy až k odstínům červené. Tvořící se krystaly bývají jemnozrnné až hrubozrnné a krystalizují v soustavě klencové (trigonální). [7][11]



*Obrázek 14 Růžové krystaly dolomitu s malými pyritovými krystaly
(autor Hershel Friedman; zdroj <http://www.minerals.net/mineral/dolomite.aspx>)*

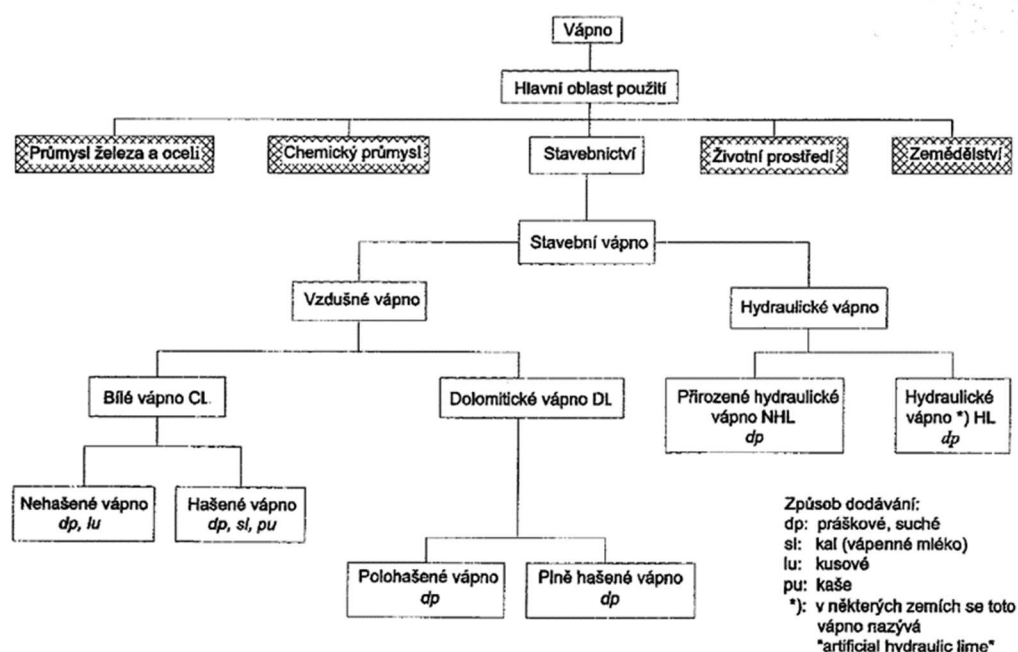
Dolomit může vznikat třemi různými způsoby. Prvním z nich je sedimentace detrických dolomitových částic. Druhý způsob vzniku je evaporací z mořské vody a poslední způsob je zatlačování kalcitu a aragonitu při ukládání vápnatého sedimentu, či v průběhu jeho diagenese. Nejvýznamnější místa výskytu dolomitu (horniny) v Evropě najdeme bezesporu v Itálii (pohoří Dolomity na severu země), dále pak ve Španělsku, Švýcarsku nebo na Slovensku. Ve světě je dolomit těžen v Kanadě (Ottava a oblast okolo jezera Ontario a až za hranicí státu New York), v USA (těžební oblast Missouri – Kansas – Oklahoma), na severu Mexika, v Kongu, Maroku, Namibii a Číně. Mimo jeho využití pro cementářství a vápenictví se dolomit využívá pro výrobu žáruvzdorného materiálu nebo jako měkké abrazivo. Podle procentuálního zastoupení kalcitu a dolomitu v hornině se odvíjí i její pojmenování (viz Obrázek 15).[11][12]



Obrázek 15 Názvosloví hornin řady vápenec-dolomit (autor Jan Petránek; zdroj <http://www.geology.cz>)

3. Vápno

Vápnem je označován oxid vápenatý (CaO) s různou úrovní čistoty. Vápno je vyráběno dekarbonací přírodních vápenců. Jeho smícháním s vodou pak dochází k přeměně na hydroxid vápenatý (Ca(OH)_2). Ve stavebnictví je vápno rozdělováno na vápno vzdušné a hydraulické viz Obrázek 16. Schématické znázornění druhů vápen a oblasti jejich použití (převzato z ČSN EN 459 - 1) Obrázek 16 níže, kde hlavním dělícím znakem obou skupin je složení.



Obrázek 16 Schématické znázornění druhů vápen a oblasti jejich použití (převzato z ČSN EN 459 - 1)

3.1. Vzdušné vápno

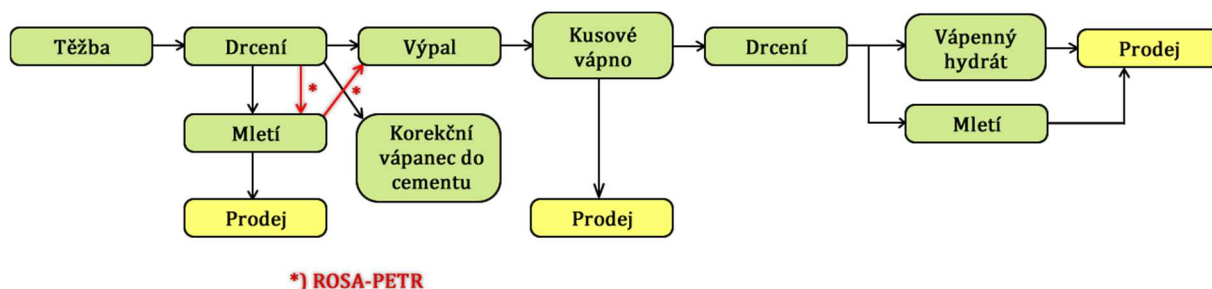
Vzdušné vápno je charakteristické vysokým obsahem CaO a nižším obsahem MgO . Za kvalitní vzdušné vápno se považuje takové, u kterého součet obsahu CaO a MgO převyšuje 85 %. Dle obsahu MgO je vzdušné vápno dále rozdělováno na vzdušné vápno bílé (menší než 7% obsahu MgO) a dolomitické (vzdušné) vápno (větší než 7 % obsahu MgO).[10]

3.2. Hydraulické vápno

Oproti vzdušnému vápnu pochází hydraulické vápno z méně čistých vápenců, a kromě CaO musí obsahovat i další hydraulické složky, kterými jsou oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3) a oxid železitý (Fe_2O_3). Součet těchto oxidů musí tvořit minimálně 10 % původní suroviny. Mezi naleziště těchto vápenců u nás patří lomy u měst Čížkovice a Tlumačov, avšak v současné době nejsou těžebně aktivní. [10]

4. Technologie výroby

Technologie výroby vápna zahrnuje celkovou trasu materiálu od těžby vápence v lomech, jeho transport a úpravu granulometrie, přes výpal v pecních systémech a úpravu granulometrie nově vzniklého produktu – vápna, až po hydrataci vápna a vznik vápenného hydrátu. Celý proces je schematicky popsán viz níže (Obrázek 17). [10]



Obrázek 17 Schéma technologie výroby

4.1. Těžba vápence

Na území České republiky se nachází přes 80 ložisek vápence (viz Obrázek 13), přičemž aktivní těžba probíhá jen v 18 z nich, a to v povrchových lomech dobýváním pomocí odstřelu stěny lomu. Odstřel můžeme dělit na dvě základní metody – clonový a komorový odstřel.

Clonový odstřel je nejpoužívanějším typem hromadného odstřelu pomocí vrtů. Ty jsou vytvořeny v řadě na horní plošině etáže v rovině rovnoběžné se svahem lomové stěny. Detonace náloží ucpaných ve vrtech způsobí oddělení horniny a sesunutí čelní části

etáže. Dle způsobu navrtání horniny a množství nálože lze ovlivnit maximální frakci oddělené horniny.

Komorový odstřel využívá principu vyhloubení soustavy štol do stěny lomu, kde jsou systematicky rozmístěny nálože a zbylý prostor vyplněn ucpávkou. Detonací může být oddělena masa horniny až 40 m vysoké stěny. Tento způsob dobývání vápence je časově i finančně náročný, proto se v současnosti upřednostňuje hlavně odstřel clonový.

4.1.1. Transport

Z lomů bývá vytěžená hornina dopravena na místo dalšího zpracování (drcení a mletí, výpal) pomocí periodické nebo kontinuální dopravy, či jejich kombinace, v závislosti na vzdálenosti a náročnosti překonávaného terénu. K nejvyužívanějším patří doprava kolová (dumpery, sklápěče, tahače s přívěsy), kolejová (vagóny) a gravitační (skluzy, žlaby), které se řadí mezi periodické a jsou vhodné pro přepravu materiálu všech frakcí. Mezi kontinuální způsoby se řadí pásová a potrubní (pneumatická) doprava, která bývá využívána většinou k transportu materiálu v rámci areálu zpracovatelských závodů, a je vhodná spíše pro menší frakci.

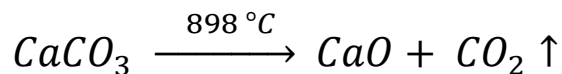
4.1.2. Drcení a mletí

K úpravě materiálu na potřebnou frakci pro další využití dochází jednostupňovým či vícestupňovým zdobňováním v tlakových nebo dynamických drtičích, popřípadě mlýnicích. Mezi tlakové řadíme drtič čelistový, válcový nebo kuželový, kde proti sobě působí silou dvě plochy, mezi kterými se drcený materiál nachází. K dynamickému zdobňování dochází střetem pohybující se horniny se stěnou drtiče nebo jeho pohyblivé části (odrazový, kladivový, metací drtič). Posledním krokem úpravy granulometrie je mletí v mlýnech (kulový, Loescheho).

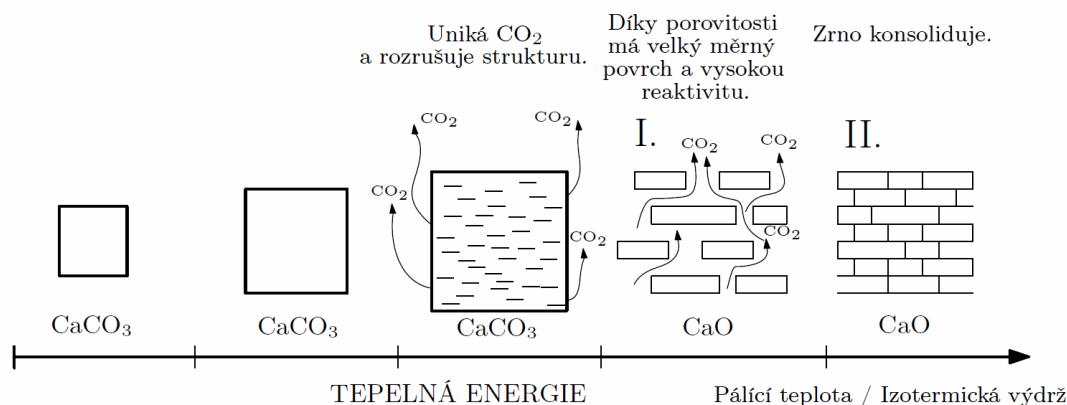
4.2. Výpal vápna

Při pálení vápna dochází k vysoce endotermní reakci a k rozkladu uhličitanu vápenatého, při teplotě 898 °C (ale i nižších). Vzniklými produkty je oxid vápenatý ve

formě bílého sypkého materiálu a oxid uhličitý, který uniká z vápence a rozrušuje strukturu zrna. [10]



Při dostatečně dlouhém výpalu nebo za vysokých teplot dochází ke konsolidaci a vzniká kompaktní zrna viz Obrázek 18 níže. [10]



Obrázek 18 Schéma procesu výpalu vápna

V závislosti na teplotě, rychlosti výpalu a typu pecního systému lze vápno ještě dělit na měkce a ostře (tvrdě) pálené. Na základě informací o konsolidaci zrna lze tedy říci, že vysokou teplotou a pomalejším výpalem vzniká ostře pálené vápno vhodné například jako vstupní materiál pro výrobu autoklávovaného pórobetonu. Měkce pálené vápno vzniká výpalem za nižších pálících teplot. Jelikož struktura neměla potřebný čas konsolidovat, je vápno pórovitější, má vyšší objemovou hmotnost a měrný povrch, což má za následek i jeho vyšší reaktivitu. V případě hydratace měkce páleného vápna může dojít k nedostatku vody potřebné pro reakci a takto vzniklá vápenná kaše je pak málo plastická a tzv. jalová. O takovémto vápně se pak říká že je „spálené“. V případě hydratace ostře páleného vápna může dojít naopak k nadbytku vody a tím i nízké reakční teploty, v důsledku čehož nedojde k důkladné dispergaci částic, a výsledná vápenná kaše je tak málo vydatná, málo plastická a krupicovitého charakteru. Takovému vápnu se pak říká „utopené“. [10]

4.2.1. Pecní systémy

Výroba vápna probíhala v různých podobách. Zpočátku se pátilo v primitivních kamenem vyložených jamách, následně v milířích a poté v kruhových pecích. Jako palivo

se používaly snadno dostupné suroviny – dřevo a sláma, později uhlí. Až v 19. století vznikají první šachtové pece se spodním odtahem vápna. S nástupem průmyslové revoluce dochází i k rozvoji výroby oceli, a tedy i k zvýšení produkce vápna. Takto vznikají první kontinuální pece. [8]

Dnes probíhá výpal vápna v pecích při teplotách od 900 až po 1 200 °C. Pro výpal se používají vápence různé kvality i granulometrie podle typu pecí a vlastností, které má mít výsledný produkt. Pecní systémy se skládají zpravidla ze tří částí. První částí je přehřívací zóna, kde dochází k ohřevu vápence na přibližnou teplotu 800 °C. V druhé části v zóně výpalu a kalcinace jsou teploty vyšší než 900 °C a dochází zde k rozkladu vápence (CaCO_3) na vápno (CaO) a oxid uhličitý (CO_2). V poslední části pecního systému dochází pak už jen k ochlazení vápna na 100 °C přímým kontaktem se vzduchem. Ten se ohřívá a pokračuje proti směru pohybu vápna do kalcinační zóny a následně do zóny přehřívací – protiproudý systém. [19]

Vlastnosti výsledného produktu, vápna, jsou primárně ovlivněny typem pecního systému, kde došlo ke kalcinaci. Typy nejpoužívanějších pecí: [19]

- Dlouhé rotační pece – LRK (long rotary kilns) – výkon 160 – 1 500 tun vápna denně; granulometrie vsázky 2 – 60 mm
- Rotační pece s přehříváčem – PRK (rotary kilns with preheater) – výkon 100 – 1 500 tun vápna denně; granulometrie vsázky 10 – 60 mm
- Souproudé regenerativní šachtové pece – PFRK (parallel flow regenerative kilns) – výkon 100 – 600 tun vápna denně; granulometrie vsázky 10 – 200 mm
- Prstencová šachtové pece – ASK (annular shaft kilns) – výkon 80 – 300 tun vápna denně; granulometrie vsázky 40 – 150 mm
- Šachtové pece se smíšenou vsázkou – MFSK (mixed feed shaft kilns) – výkon 60 – 200 tun vápna denně; granulometrie vsázky 20 – 200 mm
- Ostatní pece – OK (other kilns) – výkon 10 – 200 tun vápna denně

Výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti vápna jsou ovlivněny nejen typem pecního systému, ale i typem paliva. Pro každý pecní systém se používá jiný typ paliva anebo jejich kombinace. Viz Tabulka 1.

Tabulka 1 Typy paliv používaných v různých vápenických pecích v roce 2003 v zemích EU-27 (převzato z BREF – Cementářský a vápenický průmysl; Tab. 2.11; s 206 [19])

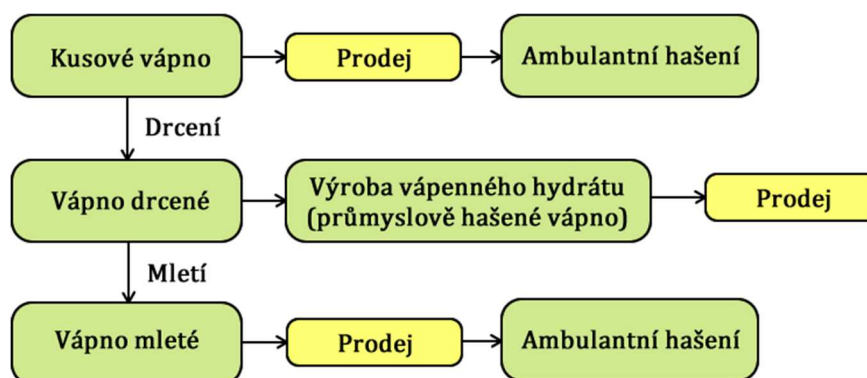
Typ paliva	Popis paliva	Procento paliv používaných v různých typech vápenických pecí (%)					
		LRK	PRK	ASK	PFRK	MFSK	OK
Plynné (fosilní)	Zemní plyn, koksárenský plyn a konvertorový plyn, butanový/propanový plyn	3	26	69	64	0	51
Pevné (fosilní)	Uhlí, petrokoks, metalurgický koks, lignit, antracit	81	60	6	20	100	32
Kapalné	Těžký, střední a lehký topný olej	1	3	14	10	0	10
Odpad (fosilie a biomasa)	Odpadní dřevo, pneumatiky, plasty, kapalné odpady, živočišný tuk, masokostní moučka	14	11	11	3	0	7
Biomasa	Dřevo, dřevěné štěpiny, piliny, odpady ze zemědělství a lesnictví	0	0	0	3	0	0

4.3. Vápenky na území České republiky

Na území České republiky je v současnosti v provozu šest vápenek. V Čechách jsou jimi vápenky Čertovy schody, Prachovice a Velké Hydčice. Na Moravě pak vápenky Vitošov, Štramberk a Mokrý u Brna.

4.4. Další zpracování vápna

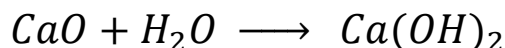
Vápno jako výstupní produkt vápenek může být ještě dále zpracováváno. Drcením a mletím může být upravována jeho granulometrie nebo může být průmyslově hydratováno v hydrátorech (viz Obrázek 19).



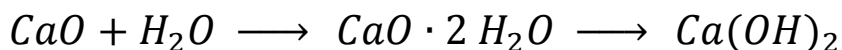
Obrázek 19 Diagram dalšího zpracování vápna

4.5. Výroba vápenného hydrátu

Vápenný hydrát neboli hydroxid vápenatý (Ca(OH)_2) vzniká hydratací molekuly oxidu vápenatého (CaO). V praxi je tento proces nazýván hašením vápna, avšak k jeho zhydratování může také dojít i pouhým špatným uložením, neboť k hydrataci dochází i vzdušnou vlhkostí.



Ve skutečnosti tato reakce probíhá s mezistupněm, a tak zprvu dochází k hydrataci molekuly oxidu vápenatého a následně k její hydroxylaci.



Jelikož se jedná o vysoce exotermickou reakci, která může přesahovat $100\text{ }^\circ\text{C}$, je zcela nezbytné hasit vápno za přebytku vody (více než je spotřeba pro hydrataci vápna). Tím se lze vyvarovat špatnému vyhašení vápna, ke kterému by mohlo dojít díky nedostatečnému množství vody, která se vysokou teplotou vypařila. Dobré hašení je tedy takové, které probíhá do teploty $100\text{ }^\circ\text{C}$ a nevytvoří se na povrchu hydrátu krusta vlivem nedostatku vody.

Systémy výroby vápenného hydrátu může probíhat dvěma způsoby. Prvním z nich je za atmosférického tlaku, kdy se jedná o kontinuální postup hašení měkce páleného vápna v systému předmísic – hydrátor – chladič a jsou pro to používány dva typy hydrátorů Schieldeho a Pfeifferův. Druhý systém probíhá za zvýšeného tlaku (tlakový systém) v tlakových nádobách. Tento systém je periodický a používá se především pro hydrataci dolomitických vápen v Severní Americe. Nejrozšířenějším typem je hydrátor Corson. [10]

5. Využití vápenců a vápna mimo stavebnictví

Vápence a vápno jsou součástí našeho každodenního života a u spousty produktů si ani neuvědomujeme, že je k jejich výrobě nebo přípravě zapotřebí zrovna těchto dvou materiálů. Kromě výroby cihel a stavebních tvárnic, zdiva, omítkových a stabilizačních směsí, či vápenných pojiv pro silniční povrchy, je vápenec, respektive vápno, používán v mnoha jiných průmyslových odvětvích. Využívá se například k ochraně životního

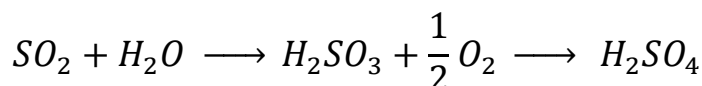
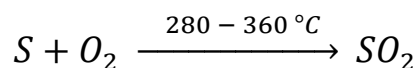
prostředí při neutralizaci kouřových plynů (síra, chlór), vápno smíchané s přísadami zachycuje těžké kovy, lze jím čistit odpadní vody, ale taky odpadní vody z těžby a průmyslové odpadní vody, změkčovat pitnou vodu nebo zpracovávat organické a anorganické usazeniny, či nebezpečný odpad. V zemědělství se jím upravuje pH půd a případná kontaminace zeminy. Vápno je nedílnou součástí výroby oceli (většina světové produkce), kde slouží jako struskotvorný materiál nebo jako ochrana žáruvzdorného materiálu. Podobné využití má i při výrobě neželezných kovů (měď, olovo, zinek atd.) a využívá se taky pro neutralizaci a mazání drátů po vyčištění kyselinou. V papírenském průmyslu se vápenec a vápno používají v průběhu celé výroby. V chemickém průmyslu se vápno používá jako aditivum do olejů a maziv, k neutralizaci kyselin, při činění kůže, k výrobě titanové běloby (vápenec) nebo při výrobě kyselin (citrónové, vinné). Při výrobě skla je vápenec nenahraditelnou vstupní surovinou a v hornictví je jemně mletý vápenec využíván jako prevence a hasící materiál při samovznícení metanu. Při výrobě petrochemických produktů se vápno používá jako vysoušecí prostředek, v lékařství k základní výrobě léčiv, v potravinářství pro výrobu přísad do nápojů a potravin a v cukrovarnictví se vápno používá pro vyvázání necukrárenských složek z melasy (křemičitany, fosfor, síra) a pro neutralizaci pachů vzniklých mytím řepy. V následujícím obrázku (Obrázek 20) je procentuální podíl různých odvětví na spotřebě vápna. [10][19]

Odvětví		Podíl [%]
I.	Železářský a ocelářský průmysl	39
	Průmysl neželezných kovů	3
	Chemický průmysl	10
	Jiný průmysl (např. papírenský)	6
II.	Stavební materiály (průmysl)	3
III.	Stavební materiály (obchod)	17
IV.	Ochrana životního prostředí	16
	Čištění kouřových plynů	
	Čištění pitné vody	
	Čištění odpadních vod	
V.	Zemědělství	2

Obrázek 20 Podíl na spotřebě vápna podle odvětví v roce 2003 (zdroj International Lime Association [19])

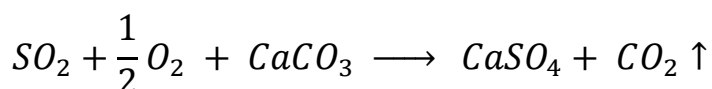
5.1. Desulfatace energetického průmyslu

Během spalování uhlí dochází k uvolňování siřičkové síry (S , S_s), která následně s molekulou kyslíku (O_2) vytváří oxid siřičitý (SO_2). Takto pak v atmosféře dochází ke vzniku kyselých dešťů, když hydratací oxidu siřičitého vzniká kyselina sírová. [10]

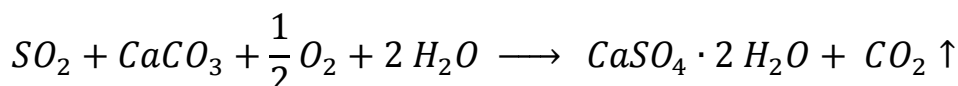


Aby se tomuto procesu zamezilo, provádí se desulfatace kouřových plynů. V současnosti se používají tři způsoby desulfatace, a to mokrý, polosuchý a suchý způsob. Výrobní procesy těchto způsobů lze popsat chemickými rovnicemi viz níže. [10]

Polosuchý a suchý způsob



Mokrý způsob – mokrá vápencová vypírka



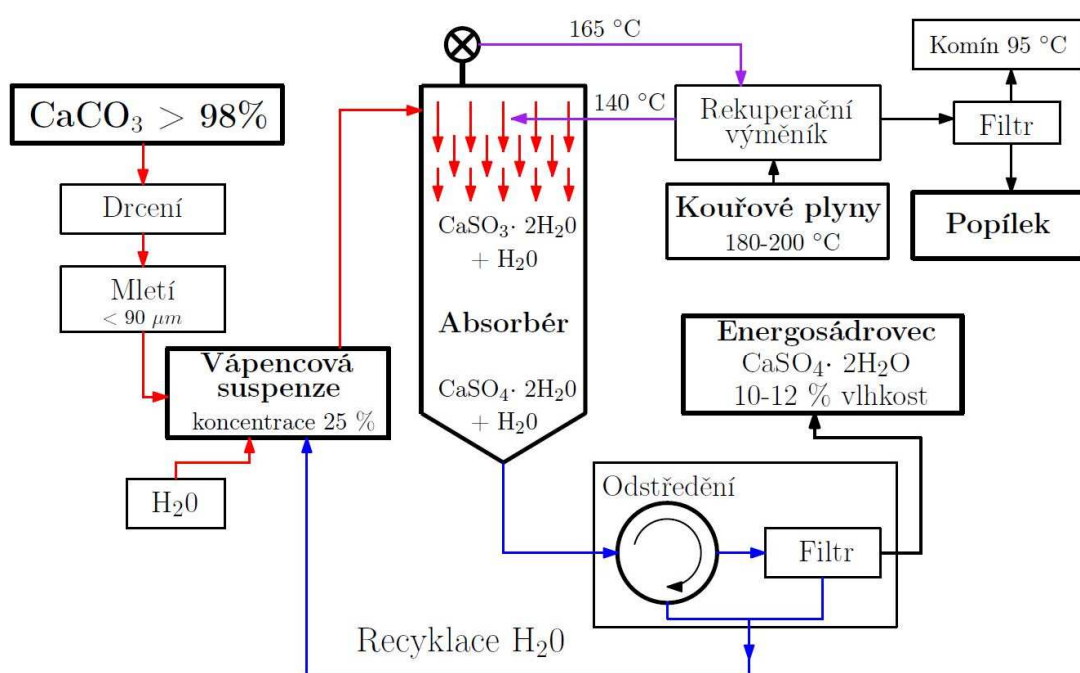
Suchý způsob desulfatace probíhá při spalování uhlí ve fluidních kotlích (ve vznosu při teplotě 800–900 °C), kde dochází k přímému kontaktu uhlí s jemně mletým vápencem. Produkty tohoto způsobu desulfatace jsou filtrové a ložové fluidní popílký. Suchý způsob desulfatace kouřových plynů u nás používají například elektrárny Tisová, Poříčí nebo Hodonín. [10]

Při **polosuchém způsobu** desulfatace dochází ke kontaktu kouřových plynů s aerosolem vápencové suspenze, kde zrna popílku jsou obalena vápencovou suspenzí a molekulami oxidu siřičitého. Tento proces je využíván ve dvou blocích elektrárny Ledvice a produktem desulfatace je vysokoteplotní popílek s adsorbovaným podílem $CaSO_4$ (anhydrit II). [10]

Mokré způsoby desulfatace kouřových plynů dnes tvoří asi 80 % všech instalovaných odsiřovacích zařízení. Nejběžněji používaným sorbentem je vápenec ($CaCO_3$), avšak

používají se i činidla na bázi hořčíku (MgCO_3 – magnezitová vypírka), sodíku (NaOH , Na_2CO_3 – metoda Wellman–Lord) nebo čpavku (NH_3 – mokrá amoniakální vypírka, metoda Walther). Jednou z dalších používaných metod je i bezodpadové vypírání mořskou vodou. [20]

Pro mokrou vápencovou vypírku se jako sorbent používají vápence velmi vysoké kvality s obsahem CaCO_3 vyšším než 98 %, které jsou drcením a mletím upravovány na výslednou granulometrii 90 μm . Po přidání vody vzniká vápencová suspenze o koncentraci 25 %. Kouřové plyny tak přes rekuperační výměník, kde se sníží teplota plynů z 180–200 °C na 140 °C, aby se zamezilo dosáhnutí rosného bodu, pokračují do absorbéru. Zde jsou kouřové plyny zkrápěny vápencovou suspenzí za vzniku vodné suspenze $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. V současnosti nejpoužívanějším typem absorbéru je protiproudý bezvýplňový absorbér, avšak mezi další používané patří absorbér souproudý, souproudoprotiproudý, tryskově-bublinový a protiproudý absorbér se dvěma okruhy (schémata absorbérů viz Obrázek 39 v přílohách). Následuje krystalizační zóna, kde dochází k růstu krystalů sádrovce, které jsou následně odstředěny na hydrocyclonech a filtrovány. [10]



Obrázek 21 Schéma procesu desulfatace kouřových plynů mokrým způsobem

Výsledným produktem je tzv. energosádrovec ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), který je krystalografií i morfologií totožný se sádrovcem přírodním, jen má jemná zrna – je tedy práškový. Jeho

soustava je jednoklonná (monoklinická) a má bílou barvu se žlutým nádechem. Ten je způsobený stopovým množstvím kyseliny huminové, která se v energosádrovci nachází jako pozůstatek po spalování uhlí. Veškeré další možnosti použití (výroba sádry nebo síranových pojiv) je bez omezení, avšak je nutné brát v potaz vysokou vlhkost výstupní suroviny (10–12 %). Dalším produktem desulfatace mokrým způsobem je vysokoteplotní popílek a tento způsob využívají například elektrárny Počerady, Mělník, Chvaletice, Pruněřov, Dětmárovice nebo Tušimice. [10]

Jelikož jsou sorpční vlastnosti vápenců velmi rozdílné a pro jejich využití pro desulfataci se jedná o zásadní vlastnost, byla vytvořena spousta metod testování sorpční aktivity vápenců. Rozlišujeme dva typy metod. První jsou metody založené na rozpouštění v kyselém prostředí. Jejich princip je vesměs podobný a liší se jen v typu použité kyseliny, v teplotě, při níž je analýza prováděna, v hodnotě udržovaného pH a v době trvání analýzy. Zde patří od roku 1990 používané Limestone Reactivity Test, metoda Bischof-Uhde a metoda VÚMO. Od roku 2008 pak přibyly další dvě používané metody – metoda AEE a metoda stanovení reaktivity vápence podle ALSTOM. Druhou skupinou jsou metody simulující odsiřovací proces. První výzkum byl proveden a publikován na Ústavu teoretických základů chemické techniky (nyní Ústav chemických procesů v Praze – Suchdole) v roce 1989. Na tento výzkum navázal Ústav pro výzkum a využití paliv Běchovice a vytvořil metodu nazývanou Sulfatest. Třetí metodou simulující odsiřovací proces je Wetted Wall Column Test Facility, pro kterou je ale nutné zařízení funkčního modelu mokré vypírky spalin. [21]

Samotná metoda Bischof-Uhde je založena na rozpouštění vápence jednomolární kyselinou chlorovodíkovou při 20 °C. Rychlost jejího přidávání je ovlivněna pH roztoku, které musí být udržováno na hodnotě 4 po dobu 5 minut. Poté se odečte spotřeba kyseliny chlorovodíkové a vypočítá se tak množství CaCO_3 . V porovnání s celkovým obsahem CaCO_3 získáme množství reaktivního CaCO_3 ve vzorku. Pro mokrou vápencovou vypírku je podmínka, že obsah reaktivního uhličitanu vápenatého ve vzorku musí být větší než 50 % z celkového množství CaCO_3 . Pro tuto metodu je důležitá i vstupní granulometrie, kde vzorek nesmí mít více jak 20 % zbytku na síti 32 μm . [21]

6. Krystalické látky

Základní skupenství látky jsou plynné, kapalné a pevné, kde pevné skupenství může nabývat buď náhodné – amorfni nebo uspořádané krystalické podoby.

Krystalická látka je definována svou periodicky se opakující krystalickou strukturou, která je popsána krystalickou mřížkou a pravidelně se opakující základní buňkou. Krystalická mřížka je prostorový objekt složený z uzlů, a jimi propojenými přímkami obecně s různou prostorovou orientací. Nejmenší stavební jednotkou je tedy báze, jejíž pravidelným opakováním (translace) lze vytvořit základní buňku, a to primitivní (jeden mřížkový bod na buňku – minimální objem) nebo centrovanou (více mřížkových bodů na buňku – násobný objem). Mezi základní krystalové soustavy patří plošně centrovaná (FCC), prostorově centrovaná (BCC) a hexagonální (HCP). [22]

Orientace krystalové mřížky a její krystalografické roviny jsou popsány pomocí Millerových indexů, které udávají velikost mezimřížkové vzdálenosti v reciprokém prostoru.

Krystal jako takový může vzniknout pouze za specifických fyzikálně chemických podmínek (teplota, tlak, složení krystalizační fáze) nukleací. V momentě, kdy bylo přítomno dostatečné množství krystalizačních jader a dosažení jejich kritické velikosti, může krystal začít růst. Krystaly jsou tvořeny krystality, kde v ideálním případě je jeden krystal tvořen jedním krystalitem, avšak krystalitů může být i více. [22]

6.1. Krystalit

Krystalitem je nazývána část hmoty s pravidelnou strukturou a jedná se o souvisle koherentně difraktující doménu složenou z určitého počtu základních buněk krystalové struktury. Uspořádání krystalitů uvnitř krystalu nemusí být vždy pravidelné, ale může být vrstevnaté, mozaikovitě nebo téměř náhodné. [23]

Velikost krystalitů je možné stanovit dle Scherrerovy rovnice, která popisuje vztah velikosti krystalitu ve směru kolmém na difrakční rovinu a pološířek difrakčního píku (FWHM – full width at half maximum).

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

6.2. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

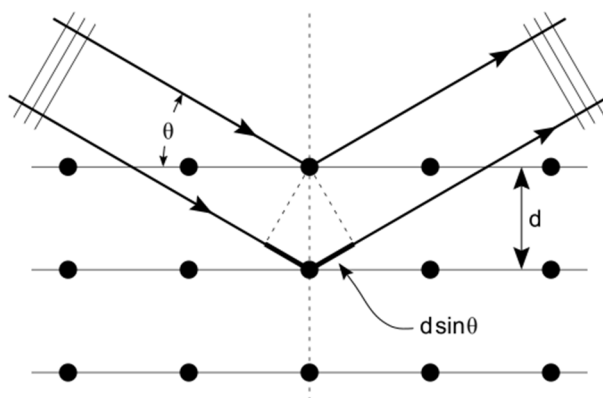
Rentgenové záření je elektromagnetické záření o malé vlnové délce (10^{-8} - 10^{-12} m), jehož použití je vhodné pro studii struktur atomových rozměrů. [24]

Princip vzniku rentgenového záření je způsoben excitací elektronů ze základního stavu na vyšší energiovou hladinu v elektronovém obalu atomů anody proudem urychlených elektronů ze žhavicí katody. Při následném sestoupení zpět do nižší hladiny nebo svého základního stavu dochází k emisi fotonů o charakteristické vlnové délce (např. $K\alpha$) odpovídající rozdílu energií těchto dvou hladin. [24]

Rentgenová difrakční analýza využívá rentgenového záření k identifikaci krystalických látek ve vzorku. To je umožněno difrakcí dopadajícího záření na studovaný vzorek způsobenou periodicitou struktury (krystalická mřížka a její atomy). K difrakci dochází při odrazu záření od krystalické roviny ve směrech splňující Braggovu difrakční podmínku.

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Kde d je vzdálenost mezi atomovými rovinami, θ je difrakční úhel, n je celé číslo a λ je vlnová délka rentgenového záření. [24]



Obrázek 22 Braggova difrakce (zdroj <http://credo.ttk.mta.hu/?q=node/51>)

Pro popis podmínek difrakce na třírozměrném vzorku je vhodné použít Laueho rovnice oproti Braggově difrakční podmínce, která lépe popisuje jednorozměrný problém.

Každá třírozměrná krystalická mřížka může být popsána pomocí Millerových indexů $(h \ k \ l)$, které určují roviny atomů v krystalu. Hodnoty Millerových indexů jsou rovny reciproké hodnotě délky hran elementární buňky (a, b, c) . Pro odražené rentgenové záření splňující následující Laueho rovnice dochází k difrakci ve směrech charakteristických pro dané krystalografické roviny. Veličiny $\alpha_f, \beta_f, \gamma_f$ a $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ popisují úhel pro odražené a dopadající záření respektive. Parametr n označuje řád difrakce v daném směru. [24]

$$a(\cos \alpha_f - \cos \alpha_i) = hn_x \lambda$$

$$b(\cos \beta_f - \cos \beta_i) = kn_y \lambda$$

$$c(\cos \gamma_f - \cos \gamma_i) = ln_z \lambda$$

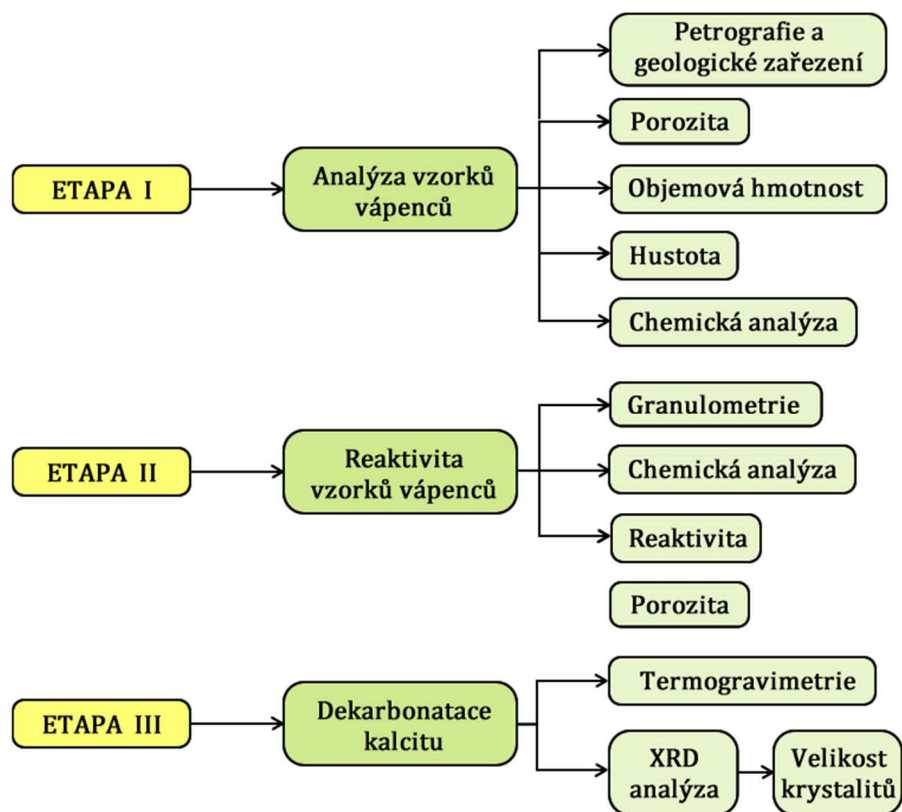
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

1. Cíl práce

Tato práce je součástí grantového zadání GA15-08755S a zabývá se výzkumem vlivu stáří, geneze, morfologie a složení vápence na jeho reaktivitu, a má za cíl pokusit se definovat vliv vlastností suroviny na její reaktivitu, rychlost a průběh dekarbonatace.

2. Metodika práce a postup

Práce byla rozdělena do třech etap. V první etapě byl proveden rozbor a popis souboru vzorků vápenců, ze kterého bylo následně vybráno deset vzorků pro další analýzy. Většina těchto vzorků je v současnosti používána k průmyslové výrobě, a tak jsou známy jejich individuální a mnohdy atypické chování a vlastnosti, které je snaha souborně popsat v rámci řešení tohoto grantového zadání. Ve druhé etapě byla na těchto vzorcích stanovena reaktivita vápenců metodou Bischof-Uhde a ve třetí etapě pak na základě rychlosti dekarbonatace kalcitu byla vybrána sada šesti vzorků, na kterých byl proveden výpal pomocí XRD a vysokoteplotní komory, přičemž byla sledována krystalinita vznikajících produktů.



Obrázek 23 Diagram metodiky práce

2.1. Etapa I – analýza vzorků

Pro řešení tohoto projektu bylo použito vápenců, které byly odborně odebrány geologickým týmem z ložisek po celém světě, čímž vznikla největší sada doposud odebraných vzorků. Následně byla provedena petrografická analýza na Ústavu geologických věd přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity v Brně panem Mgr. Daliborem Všianským, Ph. D. Jednalo se o geologický popis vzorků a jejich petrografické a geologické zařazení.

V dalším kroku došlo k úpravě granulometrie celé sady vápenců. Od každého vzorku byl vždy ponechán kompaktní blok (přibližně 100 – 150 cm³) a zbytek byl čelistovým drtičem rozdrčen a následně rozdělen do dvou částí o frakci 0 – 5 mm a 5 – 15 mm. Takto byly vzorky uloženy do neprůhledných polypropylenových krabic a ponechány pro další analýzy.

Pro zjištění objemové hmotnosti vápenců jsme vzorky nasýtili izopropylalkoholem za sníženého tlaku v exikátoru. Na vzorcích vyjmutých z exikátoru jsme provedly vážení – nejdříve nasyceného vzorku na hydrostatických vahách, následně nasyceného vzorku na vzduchu, kdy byly pouze zbaveny přebytečné kapaliny, a poslední vážení bylo uskutečněno po uložení vzorků na 105 °C na 24 hodin do sušárny.

Stanovení hustoty vápenců proběhlo na héliovém pyknometru AccuPyc II 1340. Měření je založeno na srovnávání tlaku dvou komor o známém objemu, kde v první se nachází zkoumaný vzorek a druhá je prázdná – srovnávací. Tyto komory jsou postupně plněny inertním plynem (v našem případě se jednalo o helium). Z rozdílných hodnot potřebného tlaku a ze známých objemů obou komor zjistíme objem vzorku.

Pórovitost vápenců byla stanovena na vysokotlakém rtuťovém porozimetru. Metoda je založená na principu intruze rtuti do pórů vzorku. Na základě rovnoměrně se zvyšujícího tlaku a snižujícího se objemu rtuti lze získat množství a velikost pórů vzorku.

2.2. Etapa II – reaktivita vápenců

Ve druhé etapě byla pro stanovení reaktivity vápenců zvolena metoda Bischof–Uhde. Vybrána byla na základě snadné proveditelnosti a vysoké vypovídající hodnotě. Jelikož je pro tuto metodu vstupní granulometrie velice důležitá, musí být sjednocena a upravena

tak, aby 85 % vzorku tvořily částice menší než 32 μm , a tedy aby 15 % bylo nadsítným zbytkem. Dosáhnout této granulometrie, a tedy i jednotné podoby vzorků, je u vápenců velice obtížné (dokonalá štěpnost kalcitu, tvrdost dle Mohsovy stupnice 3, různá specifika vzorků). Po mnoha zkušebních mletích bylo docíleno optimalizace procesu, který byl použit pro náš experiment.

Granulometrie vstupního vzorku byla definována jako $(15 \pm 1) \%$ částic větších než 32 μm . Bylo toho dosaženo následujícími kroky. Nejprve byla odebrána část vzorku frakce 0–5 mm a jejím prosítováním normovým síty jsme získali frakci 0–2 mm. Od každého vzorku pak bylo naváženo vždy dvakrát 35 g.

Takto připravené vzorky byly mlety ve vibračním diskovém mlýně RS 200 v mlecí sadě o objemu 100 ml. Vždy byl volen program 700 rpm na dobu 30 s a počet opakování se u každého vzorku lišil. Na základě předešlých mletí vápenců byl jako nejefektivnější vyhodnocen režim krátkodobého impulzního mletí na nízké otáčky. Po každém cyklu byla vyjmuta mlecí tělesa a důkladně očištěna, přičemž byl vzorek kvantitativně převeden (viz Obrázek 24). Tento krok byl velice důležitý, neboť čištěním těles docházelo k provzdušnění vzorku a k přeskupení mnohdy už aglomerujících částic. Poté byla vzorkem opět naplněna mlecí sada a následoval další cyklus (700 rpm / 30 s). Takto se pokračovalo až do docílení požadované granulometrie, která byla zjišťována hmatovou zkouškou a následně kontrolně měřena za pomoci laserového granulometru Malvern Mastersizer 2000. Aby nedošlo ke kontaminaci vzorku, byla mlecí sada vždy před prvním mletím následujícího vzorku vyčištěna rozemletím křemičitého písku na vysoké otáčky.



Obrázek 24 Čištění mlecí sady mezi jednotlivými cykly

Protože bylo velmi obtížné dosáhnout přesné granulometrie, mletí probíhalo souběžně na dvou navážkách od stejného vzorku, kdy jsme se snažili dosáhnout již zmíněných (15 ± 1 %). V případě, kdy došlo k přemletí vzorku, bylo pokusným měřením ověřeno, že lze homogenizací dvou různých granulometrií (velikost částic $32 \mu\text{m}$ přibližně v zastoupení 10 % a 20 %) stejného vzorku v přesně definovaném poměru docílit požadované granulometrie. Zkouška homogenizace probíhala v kapalném prostředí izopropylalkoholu a po následném vysušení v teplovzdušné sušárně bylo provedeno ověřovací měření granulometrie. Fakt, že lze mísit dvě různé granulometrie, byl využit u co nejnižšího počtu vzorků, a tedy byly upřednostněny vzorky nehomogenizované – mleté na přesnou granulometrii.

Vzorky po dosažení potřebné granulometrie byly uloženy do LDPE zipových sáčků, aby se zamezilo případné kontaminaci a aby se omezil přístup vzdušné vlhkosti.



Obrázek 25 Vzorky připravené pro měření reaktivity metodou Bischof–Uhde

Reaktivita vápence je dána procentním zastoupením aktivního uhličitanu vápenatého ve vzorku. Proto bylo nutné nejprve chemickou analýzou stanovit celkové množství CaCO_3 v každém vzorku. Následně bylo stanoveno množství CaCO_3 , které reagovalo s kyselinou chlorovodíkovou (HCl). Poměrem těchto dvou množství je celkové množství reaktivního CaCO_3 ve vzorku.

Chemické stanovení množství oxidu vápenatého (CaO) a oxidu hořečnatého (MgO) ve vzorku probíhalo tak, že bylo naváženo množství přibližně 500 mg předem pomletých vzorků (velikosti (15 ± 1 %) částic byla větší než $32 \mu\text{m}$), které bylo převedeno do odměrné baňky o objemu 250 ml a bylo přidáno 5 ml koncentrované HCl . Po tom, co

vzorek přestal šumět (přestal se uvolňovat CO_2), se roztok přivedl právě k varu. Po vychladnutí se baňka doplnila destilovanou vodou po rysku a promíchala. Pro stanovení sumy CaO a MgO chelatometricky (titrace roztokem Chelatonu 3) se druhý den po sedimentaci nerozpustného podílu odpipetovalo 25 ml roztoku do odměrné baňky, byl přidán indikátor (thymolftalexon) a pro zásaditost prostředí ještě 20 ml čpavkové vody. Pro stanovení množství CaO a MgO se postupovalo tak, že bylo odpipetováno 10 ml už sedimentovaného roztoku s HCl do 50 ml baňky a atomovou absorpční spektroskopií bylo stanoveno množství MgO ve vzorcích. Množství CaO pak bylo vypočítáno jako rozdíl sumy CaO a MgO a množství MgO. Na základě takto získaných hodnot CaO a MgO byla vypočítána množství CaCO_3 a MgCO_3 ve vzorcích.

Jak už bylo zmíněno výše, bylo pro měření reaktivity metodou Bischof–Uhde zapotřebí sjednotit všechny vzorky na jednotnou granulometrii, a to aby $(15 \pm 1) \%$ částic bylo větších než $32 \mu\text{m}$. Samotné měření reaktivity probíhalo tak, že na analytických vahách bylo naváženo přesně 500 mg vzorku, tato navážka se kvantitativně převedla do kádinky o objemu 250 ml a doplnila se destilovanou vodou o teplotě 20°C do 200 ml.



Obrázek 26 Navažování vzorku na analytických vahách

Následně bylo do kádinky přidáno velké magnetické míchadlo a pH sonda (pH – Electrode Sen Tix 41). Za stálého intenzivního míchání byl sledován nárůst pH až do doby, kdy došlo k ustálení na přibližné hodnotě pH 9. Nyní se mohla začít přidávat jednomolární kyselina chlorovodíková (HCl) digitální byretou, až do dosáhnutí pH 4 (v co možná nejkratším čase). V ten moment byly spuštěny stopky a po dobu pěti minut

bylo udržováno konstantní pH 4. Po uplynutí 5 minut měření končí a z digitální byrety se zaznamená hodnota spotřebované kyseliny chlorovodíkové.



Obrázek 27 Aparatura pro měření reaktivity vápenců

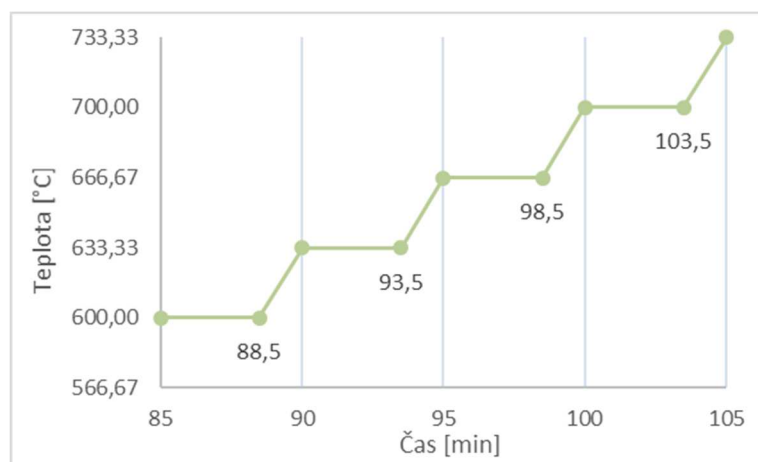
2.3. Etapa III – dekarbonatace kalcitu

Ve třetí etapě bylo za pomoci termogravimetrické analýzy zjištěna doba, která je zapotřebí do úplné dekarbonatace jednotlivých vzorků. Pro tuto analýzu byla granulometrie vzorků sjednocena na velikost částic menších než 20 μm . Teplota v komoře byla kontinuálně zvyšována o 8 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ až do hodnoty 730 $^{\circ}\text{C}$ a udržena až do konce dekarbonatace vyjádřené ustálením hmotností jednotlivých vzorků. Na základě těchto výsledků bylo vybráno šest zástupců, na kterých se měl následně provést výpal pomocí XRD a vysokoteplotní komory.

Předúprava vzorků vápenců pro výpal probíhala tak, že každý vzorek byl manuálně prosítován normovým sítem 0,02 mm. Podsítný zbytek (přibližně 1 g frakce 0–20 μm) byl následně v achátové třecí misce rozmíchán spolu s malým množstvím isopropylalkoholu. Takto vzniklá suspenze byla nanesena na platinové ohřevné vlákno (pásek) do vnitřní části vysokoteplotní komory (platinový pásek je z důvodů snazší údržby pokryt velice tenkou platinovou fólií). Vlivem povrchového napětí se vápencová suspenze rovnoměrně rozprostřela do tenké vrstvy, což umožnilo rychlejší odpaření isopropylalkoholu. Takto připravený vzorek byl následně uzavřen ve vysokoteplotní komoře a po vstupním měření při 25 $^{\circ}\text{C}$ byl spuštěn nárůst teploty vzorku (ohřev

platinového vlákna) o $33,3^{\circ}\text{C}$ během 5 minut. Jakmile teplota vzorku dosáhla 600°C (v čase 85 minut), bylo během 3,5 minut provedeno měření třech vybraných oblastí, které sledují základní linie CaO (37° , 30° a 52°). Oblast 1 byla v rozsahu $28 - 34^{\circ}$, oblast 2 $36 - 40,5^{\circ}$ a oblast 3 $52 - 55^{\circ}$. Parametry měření byly: měděná anoda (Empyrean Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK391615), přiložené napětí 45 kV a proud 40 mA, měřilo se pomocí programovatelné clony, kde ozařovaná plocha byla $10 \times 10 \text{ mm}$, velikost kroku $0,0263^{\circ}$, trvání jednoho kroku 96,39 s, počet kroků 229. Během měření byla udržována konstantní teplota. Po ukončení měření došlo během 1,5 minuty k nárůstu teploty o $33,3^{\circ}\text{C}$, a tedy dosáhnutí teploty $633,3^{\circ}\text{C}$. Následovalo měření sledovaných oblastí a v čase 93,5 minut od začátku analýzy pokračoval nárůst teploty opět o $33,3^{\circ}\text{C}$ (na teplotu $666,6^{\circ}\text{C}$). Analýza probíhala do teploty 1100°C , protože z důvodu nestandardního chování ohřevného pásku bylo provedeno pouze zkrácené měření. Schéma periodického nárůstu teploty v čase je naznačeno v grafu viz níže (Graf 1).

Graf 1 Schéma schodovitého zahřívání vzorku v závislosti na čase



Velikost krystalitů byla vypočítána z RTG difraktogramů na základě měření pološířek píku (FWHM – full width at half maximum). Hodnoty FWHM byly vyhodnoceny programem HighScore Plus tak, že naměřené pološíře píků difraktogramu byly proloženy funkcí pro aproximaci profilu jednotlivých píků metodou Pseudo-Voigt (a calglit by default setup). Z takto nabitovaných profilů byly vypočteny hledané hodnoty pološířek FWHM. Byly vyřazeny hodnoty odpovídající odraženému záření zdroje $\text{K}\alpha_2$. Takto byly získány hodnoty pro danou difrakční linii. Pro následné vyhodnocení velikosti krystalitu byla použita Scherrerova rovnice.

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

Takto byla vypočítána velikost krystalitů před korekcí. Od naměřených hodnot však bylo nutné odečíst hodnoty na přístrojovém rozšíření.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Kde

β ... šíře píku v polovině jeho výšky po korekci [rad]

b ... rozšíření píků vlivem nedokonalostí přístroje [rad]

Scherrerova rovnice po úpravě:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}}$$

Scherrerova konstanta K je tzv. tvarový faktor a nabývá hodnot dle tvaru zrn. Pro náš výpočet byla volena hodnota 0,89 (dokonale kulaté krystalinity).

Stanovení přístrojového rozšíření bylo provedeno na standardu hexaboritu lantanu (LaB_6), jehož naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 2 viz níže.

Tabulka 2 Hodnoty standardu LaB_6

CaO	Standard LaB_6		
Píky 2θ [°]	Píky 2θ [°]	FWHM [°]	FWHM [rad]
37	37,418	0,0743	0,001296122
30	30,35	0,0806	0,001406022
52	54	0,0741	0,001292633

3. Použité suroviny, přístroje a vybavení

3.1. Suroviny

Vápence

V rámci grantového zadání byla analyzována sada velmi specifických vzorků vápenců pocházejících z ložisek z různých koutů naší planety. Vápence byly vysoké čistoty s obsahem uhličitánů vyšším než 98 %, čímž byla vyloučena možnost ovlivnění výsledků analýz jinou horninou nebo nečistotami. Geologický původ vzorků je velice rozmanitý a sahá až do období starohor – proterozoika (přibližné stáří 2500–541 milionů let). Naopak nejmladší vápence námi vybrané sady jsou okolo 44 milionů let staré a pochází z období paleogénu. Co do struktury vzorků, obsahuje sada všechny typy vápenců – od měkkých, pórovitých, přes středně tvrdé a tvrdé, kompaktní vápence, až po tvrdé rekrystalizované vápence a kalcitové mramory.

Pro tuto práci bylo vybráno a blíže analyzováno deset vzorků, které byly zvoleny tak, aby byly zastoupeny všechny strukturní typy a co nejširší škála doby vzniku (geologický původ). Všechny deset vzorků je v současnosti používáno v průmyslu a s výjimkou vzorku J jsou všechny ostatní vzorky používány přímo pro výrobu vápna. Vzorek A je nejmladším a nejvíce porézním vzorkem. I přes to, že se jedná o křídou a jeho celková porozita je vyšší než 40 %, je relativně pevný a je známo, že výpalem tvrdne. Vzorky B a C jsou přibližně stejného stáří – oba se formovaly v období svrchní jury, jsou homogenní a mají jemně krystalickou strukturu. S obsahem uhličitánů vyšším než 99,5 % jsou oba tyto vzorky nejčistšími vápenci námi vybrané sady. I přes zdánlivě velmi podobné charakteristiky se vzorky liší v několika vlastnostech. Vzorek B je při výpalu nerozpadavý a vápno z něj pálené je velmi reaktivní. Vzorek C má druhou nejvyšší porozitu a velmi specifické vlastnosti hydrátu. Druhou skupinou jsou vápence středně tvrdé a patří sem vzorky D, E a F. Lze však tvrdit, že kromě tvrdosti se jedná o diametrálně odlišné vzorky. Pochází z různých lokalit a různé je i jejich stáří. Vzorek D je příkladem snadno palitelného vápence – bývá ostře páleno i v pecích, které dávají měkce pálené vápno. Vzorek E je v mnoha ohledech podobný vzorku A. Taktéž se jedná o velmi čistý vzorek podobného stáří (křída), který se používá pro měkký výpal a dává tvrdé nerozpadavé vápno. Avšak i přes to, že oba tyto vzorky pochází z Francie, diagenese obou ložisek byla zcela odlišná a u vzorku E probíhala za vyšších geologických tlaků.

Tato skutečnost měla za následek i to, že porozita vzorku E je jedna z nejnižších. Vzorek F je i přes své stáří středně tvrdým vápencem a je pro něj charakteristická rozpadavost během výpalu. Součástí jeho struktury jsou inkluze a jako jediný z vybraných vzorků nepochází z Evropy. Vzorky G a H jsou tvrdými a kompaktními vápenci, které vznikly během paleozoika (prvohor). U vzorku G se jedná o nejméně porézní vzorek, který i měkkým výpalem dává ostře pálené vápno, také vlastnosti jeho vápenného hydrátu jsou velmi specifické. Vzorek H je jediným zástupcem vápenců z území České republiky. Má jemně krystalickou strukturu a během výpalu se nerozpadá. Nejstarší vzorek z tohoto výběru je vzorek I. Jedná se o tvrdý a rekrystalizovaný vápenec s velmi nízkou porozitou, jehož stáří se odhaduje na 464 milionů let. Během výpalu je velmi rozpadavý, což je však typické pro rekrystalizované vápence. Vzorek J jako jediný není průmyslově používán pro výrobu vápna a je jediným zástupcem kalcitového mramoru. Jeho čistota je druhá nejvyšší (obsah uhličitánů převyšuje 99,6 %), je homogenní, mikrokrytalický a strukturou velmi podobný vzorku I. Podobné je i chování během výpalu, kdy se chová velmi rozpadavě vlivem struktury.

Tabulka 3 Charakteristiky použitých vápenců

Vzorek	Kategorie	Geologické zařazení			Lokalita
		Éra	Perioda	Epocha	
A	měkký, pórovitý	mezozoikum (druhohory)	křída	svrchní křída	Francie
B	měkký, pórovitý	mezozoikum (druhohory)	jura	svrchní jurá	Polsko
C	měkký, pórovitý	mezozoikum (druhohory)	jura	svrchní jurá	Francie
D	středně tvrdý	mezozoikum (druhohory)	trias	střední trias	Polsko
E	středně tvrdý	mezozoikum (druhohory)	křída	spodní křída	Francie
F	středně tvrdý	paleozoikum (prvohory)	karbon	mississip	USA
G	tvrdý, kompaktní	paleozoikum (prvohory)	karbon	mississip	UK
H	tvrdý, kompaktní	paleozoikum (prvohory)	devon	spodní devon	ČR
I	tvrdý, rekrystalizovaný	paleozoikum (prvohory)	ordovik	-	Norsko
J	kalcitový mramor	mezozoikum (druhohory)	trias/jura	svrch. trias/spod. jurá	Itálie

3.2. Přístroje a vybavení

K předúpravě vzorů byl použit čelistový drtič a normová síta (2, 5 a 15 mm). Aby se zamezilo případné kontaminaci vzorku, byly pro následné uložení vzorků zvoleny neprůhledné polypropylenové krabice a polyethylenové dvojzipové sáčky.

Měření objemové hmotnosti vzorků probíhalo na váhách KERN (s přesností 0,01 g). Dalšími potřebnými pomůckami byl exsikátor, ve kterém docházelo k nasycení izopropylalkoholem, kádinka spolu s rámem, na kterém byly při vážení zavěšeny vzorky, a teplovzdušná sušárna BINDER série FD 56 s nuceným oběhem vzduchu a rozsahem teplot od 10 do 300 °C.

Hustota vzorků byla zjišťována za pomoci héliového pyknometru AccuPyc II 1340 Pycnometer, který je plně automatický a dokáže analyzovat hustotu vzorků jejichž velikost (0,01 až 350 cm³) je limitována jen velikostí měřicí komory.

Porozita jednotlivých vzorků byla zjišťována vysokotlakou rtuťovou porozimerií na přístroji Thermo Scientific Pascal 240, který je schopen vyvolat tlak až 200 MPa a analyzovat póry o velikostech od 15 do 0,0074 μm.

Úprava granulometrie vzorků pro metodu Bischof–Uhde probíhala na vibračním diskovém mlýně RS 200 od firmy Retsch. Princip mletí spočívá v kruhových horizontálních vibracích, které působením na mlecí tělesa vyvolávají odstředivou sílu, následkem čehož je materiál pak tlakem, nárazem a třením rozemílán. Nastavitelné otáčky (700 – 1 500 rpm) a doba mletí (00:01 – 99:59 min) umožňují použití pro širokou škálu materiálů od tvrdých až po křehké nebo vláknité. Další z výhod tohoto vibračního mlýna je variabilita mlecích sad (kapslí). Je na výběr z různých materiálů a velikostí mlecích nádob. Pro náš experiment byla vybrána sada o objemu vnitřní nádoby 100 ml s mlecími tělesy z nerezové oceli – válec s prstencem.

Výsledná velikost a poměrné množství částic bylo zjišťováno laserovým granulometrem Malvern Mastersizer 2000. Velikost částic může být na tomto zařízení měřena nejen suchou, ale i mokrou cestou (v kapalině) pro snazší disperzi aglomerovaných částic. Měřicí metoda je založena na difrakci laserového paprsku na měřených částicích, jejichž velikost může být od 1 μm až po 2000 μm.

Samotná reaktivita vápenců byla měřena v chemické laboratoři. Navažování probíhalo na analytických vahách Scaltec SBC 32. Dále bylo použito laboratorní sklo. Teplota destilované vody byla ověřována kalibrovaným teploměrem TESTO 735–2 s měřícím rozsahem -200 až + 800 °C a přesností 0,05 °C. Míchání probíhalo magnetickým míchadlem VARIOMAG Electronicrührer MONO. Pro zjišťování hodnoty pH roztoku byla použita sonda WTW pH – Electrode SenTix 41 s gelovým elektrolytem, která měla

rozsah měření pH 1–14, a zabudovaným teplotním senzorem (0–80 °C). Čas byl měřen běžnými digitálními stopkami. Titrace byla prováděna digitální byretou BRAND Digital Burette III o objemu 50 ml s přesností měření 0,2 % se standardním odvětrávacím ventilem a minimálním krokem 0,01 ml. (Schéma aparatury pro měření reaktivity vápenců metodou Bischof–Uhde viz Obrázek 27)

Termická analýza byla provedena termogravimetrem Mettler Toledo TGA/DSC 1. Přístroj dokáže analyzovat širokou škálu vzorků, jeho teplotní rozsah je až do 1 600 °C a lze i zvolit mezi oxidační, redukční či inertní atmosférou.

Pro analýzu dekarbonatace kalcitu byl použit RTG difraktometr Empyrean od firmy PANalytical a vysokoteplotní komůrka s páskovými elementy Anton Paar HTK 2000N, kde je měření vzorku možné v různých atmosférách (vakuum, vzduch, inertní plyn) a za různých provozních teplot (od 25 °C až do 2 300 °C v závislosti na typu ohřevného vlákna). Pro náš experiment bylo použito platinové ohřevné vlákno s rozsahem měření 25 – 1 600 °C.

4. Vyhodnocení výsledků

4.1. Etapa I – analýza vzorků

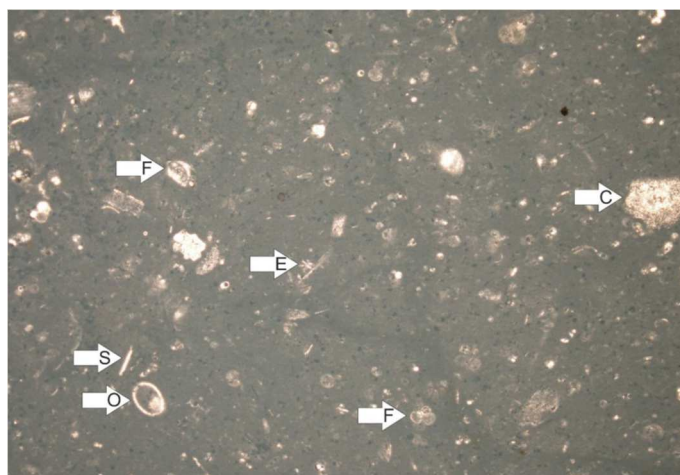
První etapa se věnuje podrobnému petrografickému a geologickému zařazení vzorků, jejich geologickému popisu, porositě, hustotě a objemové hmotnosti.

Vzorek A

Dle Dunhamovy klasifikace se jedná o bioklastický wackestone, kde uhličitánové částice menší než 63 µm jsou zastoupeny množstvím menším než 10 %. Jedná se o homogenní matici, kde jsou bioklasty zastoupeny převážně houbovci a jejich jehlicemi (spikulemi, *Porifera*; S). Mnohé z nich jsou také planktoničtí mnohakožkoví dírkonoši (*Foraminifera*; F). Ostnokožci (*Echinoderma*) a lasturnatky (*Ostracoda*; O) jsou zastoupeny méně, přičemž některé schránky ostnokožců patří nejspíše lilijicím (*Crinoidea*; C). Lasturnatky jsou zastoupeny oběma druhy s členitou a nečlenitou tenkou schránkou s hladkým povrchem. Velikost pozorovaných fosilií je v rozmezí 1 mm (ostnokožci) až 0,1 mm (jehlice houbovců). Vnitřní struktura bioklastů je neuspořádaná,

náhodně rozložená a zcela rekrystalizovaná. Místem sedimentace je hlubokomořské (hemipelagické) dno.

Vzorek A patří do skupiny měkkých vápenců. Jeho celkový obsah pórů je 42,12 %, objemová hmotnost $1293 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2756 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vznik tohoto vzorku byl určen jako období svrchní křídly. V tomto vzorku byly nalezeny zbytky minerálů křemene, illitu, montmorillonitu a fluorapatitu.



Obrázek 28 Mikroskopický snímek petrografie vzorku A (Všiánský, 2015)

Tabulka 4 Chemické složení vzorku A

CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
98,22 %	0,77 %	55,03 %	0,37 %	1,01 %

Vzorek B

Vzorek B je dle Dunhamovy klasifikace bioklastický vápenec se zařazením mezi mudstone a wackestone. Matrice vzorku je jemnozrnná s velkým množstvím malých peloidů (*Peloid*; P), které k sobě těsně přiléhají, a takto vytvářejí sraženou strukturu. Ve vzorku se nacházejí převážně fosilie peloidů, které jsou ale součástí matrice. Dalšími fosiliemi jsou relativně velké schránky plžů (*Gastropoda*; G), lilijic (*Crinoidea*; C), mlžů (*Bivalvia*) a mechovců (*Bryozoa*), s velikostí 5-10 mm. Část bioklastu je však nahrazena automikritem, běžené jsou taky shluky mikritického uhličitánu (IC), který je homogenní se stopami malých pozůstatků uhličitánových schránek. Tyto shluky jsou nejčastěji oblého až kulového tvaru. K diagenézi dochází krystalizací kalcitu v pórech sedimentu a vytvořením vrstvy syntaxilálního kalcitu okolo schránek lilijovců. Ve vnitřní struktuře

jsou patrné lokace, které jsou vyplněny na místo těsně přiléhajícími peloidy pouze sparitem a mikrosparitem. Tyto strukturální oblasti nejspíše vznikly bioturbací, při níž živé organismy provrtávají sediment a za sebou zanechávají systémy chodeb. K usazování docházelo za příznivých podmínek ve vodách mělkých moří nebo lagun.

Tento vzorek měkkého vápence má celkový obsah pórů 21,45 %. Jeho objemová hmotnost je $1944 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2744 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vznikl v období svrchní jury a jako mineralogické zbytky u něj byly zjištěny křemen, muskovit, kaolinit a sádrovec.



Obrázek 29 Mikroskopický snímek petrografie vzorku B (Všianský, 2015)

Tabulka 5 Chemické složení vzorku B

CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
99,27 %	0,38 %	55,62 %	0,18 %	0,35 %

Vzorek C

Podle Dunhamovy klasifikace byl vzorek identifikován jako mudstone s matricí tvořenou homogenním kalcitovým mikritem (do $4 \mu\text{m}$). Ač není tento vzorek příliš bohatý na fosilie, jsou zde místy patrné pozůstatky houbovců (*Porifera*; SO), jejich spikulí a skleritů (SP), skelety dírkonošců (*Foraminifera*; F) anebo lasturnatek (*Ostracoda*; O), jež jsou rozptýleni v mikritické matrici. Ke zpevnění došlo rozpuštěním bioklastů a následným vyplněním dutin zrnitým kalcitem. Vnitřní struktura je relativně homogenní s náhodě rozptýlenými bioklasty. V některých částech byla pozorována částečná

bioturbace (přeskupování sedimentu živými organismy). Jedná se o hemipelagický sediment a k jeho uložení došlo hluboko na mořském dně.

Vzorek je měkký, značně pórovitý (jeho celkový obsah pórů je 27,94 %). Jeho objemová hmotnost je $1578 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2726 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pochází z období svrchní jury a obsahuje zbytky křemene, illitu, kaolinitu a goethitu.



Obrázek 30 Mikroskopický snímek petrografie vzorku C (Všiánský, 2015)

Tabulka 6 Chemické složení vzorku C

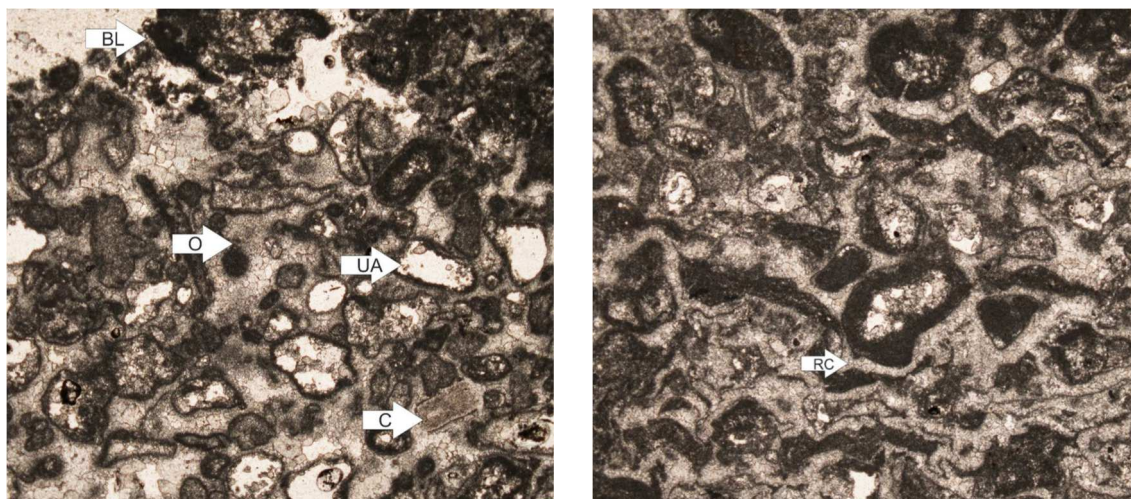
CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
98,70 %	0,86 %	55,30 %	0,41 %	0,44 %

Vzorek D

Dle Dunhamovy klasifikace se jedná o hrudkovitý packstone-grainstone a bakteriální bindstone. Matrice vzorku je tvořena mikritem a mikrosparitem. Ve struktuře lze nalézt pozůstatky shluků bakterií (BL) různých tvarů a další schránky organismů blíže nespecifikovaného původu (UA), které tvoří zrna o velikosti 0,3-1 mm. Velmi časté jsou také peloidy (*Peloid*; P) vzniklé erozí zapříčiněnou živými organismy, stejně jako mikritické a mikrosparitické shluky tmavé barvy (IC). Bioklasty jsou zastoupeny převážně jednokomůrkovými dírkonošci (*Foraminifera proloculum*; F) a nejspíše i nodulárními solenoporaceaenními ruduchami (*Solenoporacea Rhodophyta*; S). Méně zastoupeny jsou pak lilijice (*Crinoidea*; C). Pojivový materiál lze charakterizovat střídajícími se tenkými vrstvami rekrystalizovaného kalcitu (RC) spolu s řasami a schránkami živých organismů (pozůstatky bakterií a mikritické klasty). Část vnitřní

struktury, kterou tvoří packstone a grainstone je relativně dobře rozdělena. Zrna jsou spolu spojena pouze bodově, prostor mezi nimi je zaplněn pojivovým materiálem tvořenými biologickou složkou vzorku. Ke zpevňování sedimentu došlo krystalizací kalcitu v dutinách schránek odumřelých organismů. Takto vzniklé krystaly kalcitu jsou pro svůj specifický tvar nazývány *Dogtooth calcite*. Intergranulární mikrit je progresivně rekrystalizován na mikrosparit, který vytváří dojem falešné grainstone textury. K sedimentaci tohoto vzorku došlo na dně mělkých moří.

Vzorek D patří do skupiny středně tvrdých vápenců. Jeho celkový obsah pórů je 7,16 %, objemová hmotnost $2060 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2716 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Doba vzniku tohoto vzorku byla určena jako období středního triasu. V tomto vzorku byly nalezeny zbytky minerálů illitu, kaolinitu, křemene a muskovitu



Obrázek 31 Mikroskopické snímky petrografie vzorku D (Všianský, 2015)

Tabulka 7 Chemické složení vzorku D

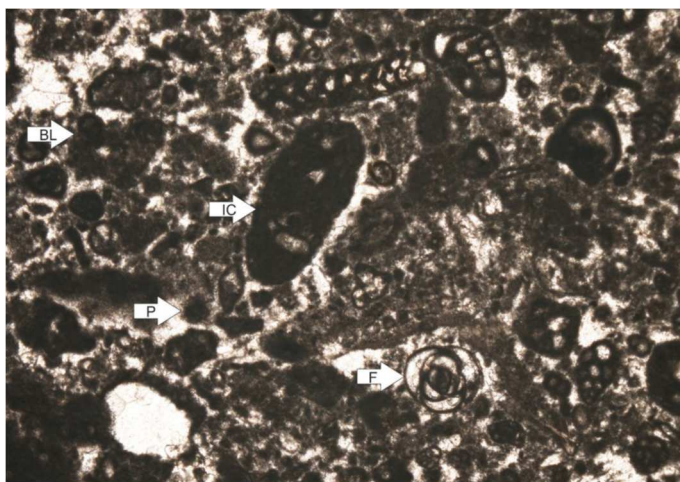
CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
98,64 %	0,31 %	55,27 %	0,15 %	1,04 %

Vzorek E

Dle Dunhamovy klasifikace se jedná o peloidní intraklastický packstone-grainstone, který má matici tvořenou mikritem a mikrosparitem. Hlavní složku fosilií tvoří malé bakteriální peloidy (P) a mikritické klasty (IC), které jsou pravděpodobně zastoupeny interklasty a zbroušenými bakteriálními shluky (BL), které jsou rozptýleny s nejasnými okraji. Běžnými jsou také kolonie kalcit mikrobů nebo kalcitových sinic. Velmi hojné je

zastoupení vícekomůrkových dírkonošců (*Foraminifera*; F). Občasný je výskyt velkých úlomků schránek ramenonožců (*Brachiopoda*), mechovců (*Bryozoa*) a korálů. Vnitřní struktura je spíše neuspořádaná a ke zpevnění došlo progresivní rekrystalizací mikritu na mikrosparit a neomorfický spar, který tvoří zdánlivou strukturu grainstone. Ke vzniku tohoto vápence došlo na dnech mělkých moří v místech s nízkou vlnovou aktivitou.

Vzorek je středně tvrdý a málo pórovitý vápenec (jeho celkový obsah pórů je 0,89 %). Jeho objemová hmotnost je $2416 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a hustota $2732 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Pochází z období spodní křídy a obsahuje zbytky křemene, illitu, kaolinitu a montmorillonitu.



Obrázek 32 Mikroskopický snímek petrografie vzorku E (Všiánský, 2015)

Tabulka 8 Chemické složení vzorku E

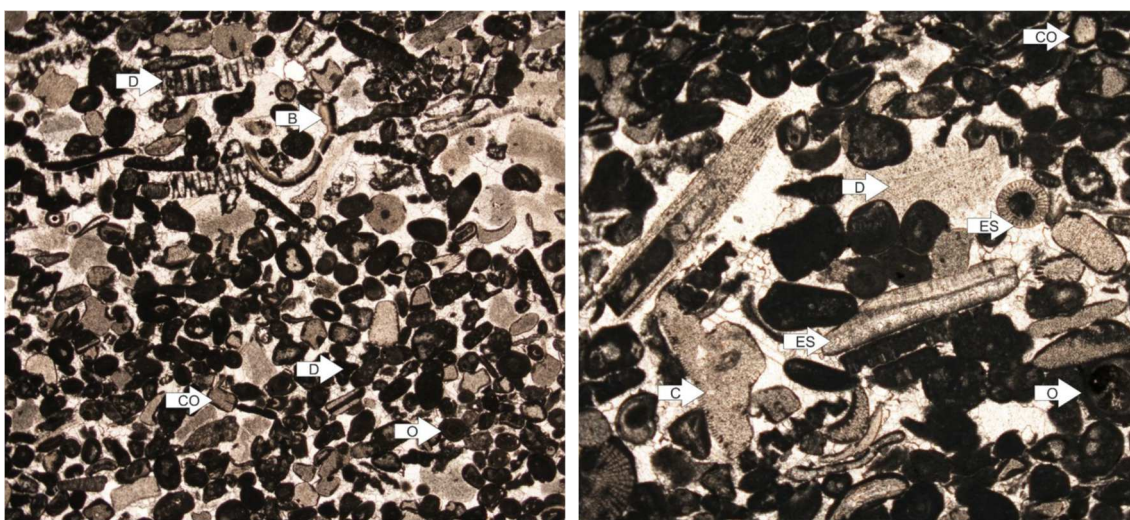
CaCO ₃	MgCO ₃	CaO	MgO	Ostatní
98,25 %	1,11 %	55,05 %	0,53 %	0,64 %

Vzorek F

Dunhamovou klasifikací byl vzorek identifikován jako ooidní bioklastický grainstone s blíže neurčenou matricí. Struktura je hlavně tvořena zrny různých velikostí v rozmezí 0,3-0,5 mm. Nejhojněji zastoupeny jsou ooidy (O) s obrysy různých tvarů, ale přítomny jsou také jejich kulová zrna. Jejich jádra jsou tvořena hlavně bioklasty (lilijice) a obal může být tenké nebo i silnější vrstvy. Některá další z těchto zrn jsou tvořena kortoidy (CO), jejichž velikost je 0,5-0,8 mm. Hojně zastoupeny jsou také ramena ostnokožců (ES) a pravděpodobně lilijice (*Crinoidea*; C), dosahující relativně velkých rozměrů (1-2 mm). Povrch ostnokožců je pokryt mikritickou obálkou. Je zde pravděpodobnost výskytu

i zelených řas. Běžné jsou také malé peloidy (0,2 mm) a mikritické intraklasty. Ojediněli jsou dírkonošci (*Foraminifera*; F), třída zelených řas dasycladophyceae (D), ramenonožci (*Brachiopoda*; B) a mechovci (*Bryozoa*). Vnitřní struktura je dobře utříděna a prostor pórů je vyplněn granulárním a syntaxálním tmelem, přičemž dotyk zrn je často bodový. K sedimentaci tohoto vzorku došlo na dně mělkých moří.

Tento vzorek středně tvrdého vápence má celkový obsah pórů 2,71 %. Jeho objemová hmotnost je $2277 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2722 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Doba jeho vzniku byla určena jako období mississip (spodní karbon) a jako mineralogické zbytky u něj byly zjištěny křemen a muskovit.



Obrázek 33 Mikroskopické snímky petrografie vzorku F (Všianský, 2015)

Tabulka 9 Chemické složení vzorku F

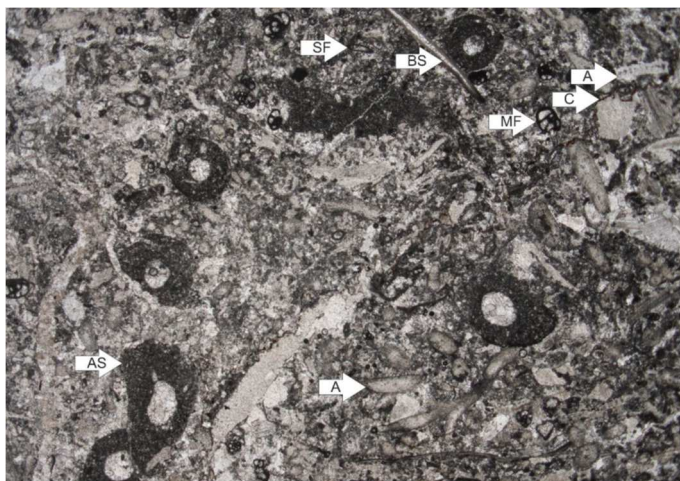
CaCO ₃	MgCO ₃	CaO	MgO	Ostatní
98,72 %	0,40 %	55,31 %	0,19 %	0,89 %

Vzorek G

Podle Dunhamovy klasifikace se jedná o bioklastický grainstone-packstone, kde mezerní hmotu tvoří mikrosparit. Bioklasty jsou zastoupeny několika typy. Velké bioklasty náleží větovitým houbovcům (*Porifera*; AS) a lilijicím (*Crinoidea*; C). Hojně zastoupeny jsou stonky řas (*Alga*; A) a také vícekomurkoví (MF), a nejspíše jednokomůrkoví dírkonošci (*Foraminifera*; SF). Méně časté jsou lasturnatky (*Ostracoda*), ramena ramenokožců (*brachiopoda*; BR), mlži (*Bivalvia*; B), mechovci

(*Bryozoa*), korály a mikrobi. Jsou přítomny peloidy bioerozionálního a mikrobiálního typu, ale častější jsou peloidy vytvořené mikritizací malých bioklastů (vícekomůrkoví dírkonošci). Přejít mikritizace dírkonošců a peloidů lze pozorovat. Vnitřní struktura je slabě až středně třízena. Prostor je hustě vyplněn granulárním sparitickým kalcitem a kronoidy jsou pokryty syntaxiálním tmelem. Vznik tohoto vzorku byl pravděpodobně na dně mělkých moří.

Vzorek G patří do skupiny tvrdých a kompaktních vápenců. Jeho celkový obsah pórů je pouze 0,51 %, objemová hmotnost $2393 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2720 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vznik tohoto vzorku byl určen jako období mississip (spodní karbon). V tomto vzorku byly nalezeny zbytky minerálů křemene, muskovitu kaolinitu a montmorillonitu.



Obrázek 34 Mikroskopický snímek petrografie vzorku G (Všianský, 2015)

Tabulka 10 Chemické složení vzorku G

CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
99,02 %	0,29 %	55,48 %	0,14 %	0,69 %

Vzorek H

Zařazení tohoto vzorku je dle Dunhamovy klasifikace bioklastický grainstone bez zjevné matrice. Dominantní část bioklastů je tvořena fragmenty řas (*Alga*; A), mlži (*Bivalvia*; B) a lasturnatkami (*Ostracoda*; O). Schránky lasturnatek jsou zachovány celé, kdežto schránky mlžů a řas jsou patrné pouze v úlomcích a jejich mikritizace je značná. Dalšími bioklasty představují méně běžné lilijice (*Crinoidea*; C) a fosfátové bioklasty (PH; pozorován pouze ojedinělý vzorek). Malé peloidy (P) jsou spíše neobvyklé. Vnitřní

struktura je dobře tříděná a orientovaná v preferovaném směru. Syntaxiální tmel obklopuje stonky řas a u na některých bioklastech se vyskytuje kalcit *Dogtooth*. Ke vzniku tohoto vápence došlo na dnech mělkých moří.

Tento vzorek kompaktního tvrdého vápence má celkový obsah pórů 1,05 %. Jeho objemová hmotnost je $2329 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2724 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Vznikl v období spodního devonu a jako mineralogické zbytky u něj byly zjištěny křemen, muskovit, kaolinit, ortoklas, fluorapatit a ametyst.



Obrázek 35 Mikroskopický snímek petrografie vzorku H (Všianský, 2015)

Tabulka 11 Chemické složení vzorku H

CaCO_3	MgCO_3	CaO	MgO	Ostatní
97,41 %	1,17 %	54,58 %	0,56 %	1,42 %

Vzorek I

Dle Dunhamovy klasifikace je vzorek I identifikován jako krystalický sparstone. Nebyly nalezeny žádné známky bioklastů a ani nebyla rozpoznána žádná matrice. Vzorek má na první pohled mozaikovitou strukturu se stejně velkými zrny o velikosti 0,3 mm. Vnitřní struktura byla zcela zničena a s přesností nelze určit místo depozice sedimentu.

Vzorek je tvrdý, rekrystalizovaný a velmi málo pórzní vápenec (jeho celkový obsah pórů je 0,68 %). Jeho objemová hmotnost je $2545 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a hustota $2714 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pochází z periody ordovik a obsahuje velké množství zbytků jiných minerálů. Je jimy křemen, muskovit, illit, kaolinit, montmorillonit, ortoklas, pyrit, apatit a také dolomit.



Obrázek 36 Mikroskopický snímek petrografie vzorku I (Všianský, 2015)

Tabulka 12 Chemické složení vzorku I

CaCO₃	MgCO₃	CaO	MgO	Ostatní
98,56 %	0,88 %	55,22 %	0,42 %	0,57 %

Vzorek J

Podle Dunhamovy klasifikace se jedná o vzorek krystalického sparstone. Nebyly nalezeny žádné pozůstatky bioklastů a ani nebyla rozpoznána jeho matrice. Vzorek má na první pohled homogenní mozaikovitou strukturu o velikosti zrn 0,5 mm. Vnitřní struktura tak jako místo depozice nelze u tohoto vzorku s přesností určit.

Tento vzorek kalcitového mramoru má celkový obsah pórů 1,83 % a jeho objemová hmotnost je 2529 kg·m⁻³. Vznikl na přelomu období svrchního triasu a spodní jury a jako mineralogické zbytky u něj byly zjištěny křemen, muskovit, apatit, albit a hydrotalcit.



Obrázek 37 Mikroskopický snímek petrografie vzorku J (Všianský, 2015)

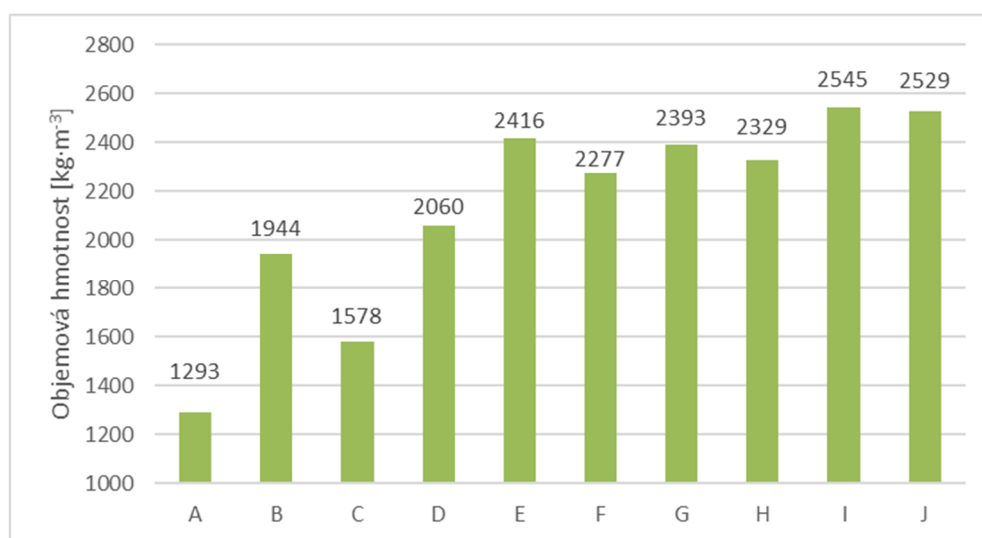
Tabulka 13 Chemické složení vzorku J

CaCO ₃	MgCO ₃	CaO	MgO	Ostatní
97,97 %	1,65 %	54,89 %	0,79 %	0,38 %

4.1.1. Objemová hmotnost

Vzorky by se podle objemové hmotnosti daly rozčlenit do třech skupin. První skupina vzorků s nízkou objemovou hmotností (1293–1578 kg·m⁻³), kam lze zařadit vzorky A a C. Druhá skupina jsou vzorky B a D se středně velkou objemovou hmotností (1944–2060 kg·m⁻³). Třetí, největší, skupinu vzorků s vyšší objemovou hmotností tvoří vzorky E - J (2277 – 2545 kg·m⁻³).

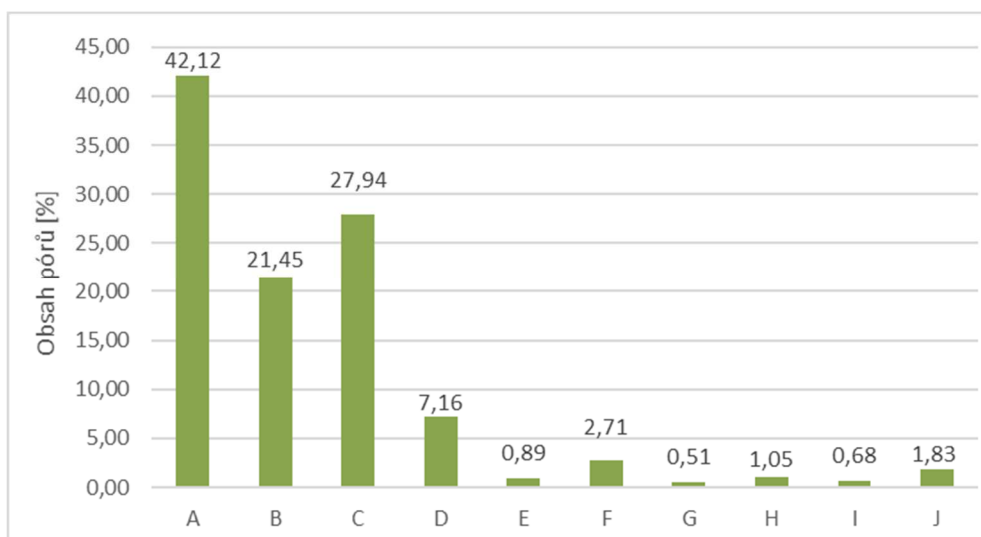
Graf 2 Srovnání objemových hmotností vzorků



4.1.2. Porozita

Tak jako dle objemové hmotnosti i podle porozity se vzorky dají rozdělit do tří skupin. První skupina je tvořena velmi porézními vzorky s celkovým obsahem pórů vyšším než 10 % a jsou jimi vzorky A, B a C (21,45 – 42,12 %). Druhou skupinu tvoří vzorek D a jedná se o středně porézní vzorek (7,16 %) a poslední skupina jsou vzorky s celkovým obsahem pórů do 3 %. Zde patří vzorky E – J (0,51 – 2,71 %).

Graf 3 Srovnání porozity vzorků



4.2. Etapa II – reaktivita vápenců

Druhá etapa se v první části zabývá optimalizací přípravy vzorků pro reaktivitu vápenců. Druhá část se potom věnuje právě reaktivitě vzorků, jejich chemické analýze a porozitě.

4.2.1. Granulometrie

Pro zjištění reaktivity vápenců byla zvolena velmi jednoduchá metoda Bischof–Uhde, která vyžaduje striktní přípravu granulometrie, aby se docílilo sjednocení reakčního povrchu všech vzorků a hodnocenou veličinou tak byla pouze reaktivita vápenců. Pro tuto metodu byla zvolena jednotná granulometrie 15 % zbytek na síť 32 μm .

Pro tuto granulometrii byla provedena série pokusů přípravy vzorků. Během těchto pokusů bylo zjištěno, že příprava vyžaduje cyklické mletí, kde po každém krátkém intenzivním mletí je zapotřebí očistit mlecí tělesa a tím zabránit aglomerování částic, aby se odstranil tlumící efekt vápence, který je měkký (až mazlavý dle Mohsovy stupnice 3) a velmi dobře štěpný. Tímto způsobem cyklického mletí bylo dosaženo uspokojivého výsledku (viz grafy distribuce částic *Graf 14 – Graf 25*). Pro dosažení potřebné granulometrie vyžadoval každý ze vzorků jiný počet mlecích cyklů. U většiny vzorků se podařilo vystihnout požadovanou granulometrii, avšak byly některé materiály, u kterých to bylo velice obtížné. Jednodušším způsobem tak bylo připravit dvě složky téhož vzorku

(jedna složka menší a druhá větší než 15 % zbytek na síť 32 μm) a alikvotně je zhomogenizovat až při samotné analýze reaktivity.

Pro přehlednost se grafy distribuce částic jednotlivých vzorků nachází jako přílohy na konci této práce.

Pro tyto vzorky byl vytvořen přepočtení vztah, kde se předpokládá, že konečné množství bude 15 % částic větších než 32 μm a navážka obou složek celkem pro analýzu reaktivity bude 500 mg. Tento výpočet byl použit pro vzorky B, G a J viz *Tabulka 14*.

Výpočet navážky vzorku pro homogenizaci

$$X_A = \frac{0,5 \cdot \frac{100 \cdot |A - 15|}{|A - 15| + |B - 15|}}{100} = 0,5 \cdot \frac{|A - 15|}{|A - 15| + |B - 15|} \quad [g]$$

$$X_B = \frac{0,5 \cdot \frac{100 \cdot |B - 15|}{|A - 15| + |B - 15|}}{100} = 0,5 \cdot \frac{|B - 15|}{|A - 15| + |B - 15|} \quad [g]$$

A ... množství částic větších než 32 μm první složky vzorku [%]

B ... množství částic větších než 32 μm druhé složky vzorku [%]

X_A, X_B ...hmotnost navážky první a druhé složky vzorku [g]

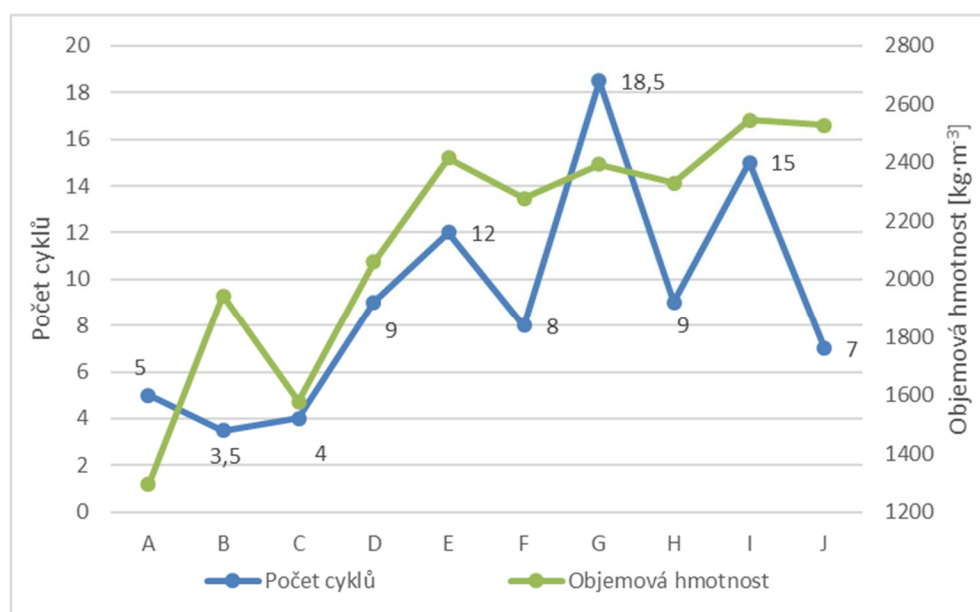
Pro demonstraci funkčnosti výpočtu byla provedena praktická zkouška, během níž byly homogenizovány dva náhodně vybrané vzorky (jeden zástupce měkkých porézních vápenců a druhý zástupce tvrdých rekrystalizovaných vápenců). Homogenizace proběhla v izopropanolu a výsledná granulometrie byla ověřena laserovým granulometrem (viz *Graf 24* a *Graf 25*). Granulometrie měkkého porézního vzorku po homogenizaci byla 16,31 % a tvrdého rekrystalizovaného vzorku 16,94 %.

Tabulka 14 Granulometrie vzorků, počet potřebných cyklů pro její dosažení a poměr mísení u dvousložkových vzorků pro jejich homogenizaci

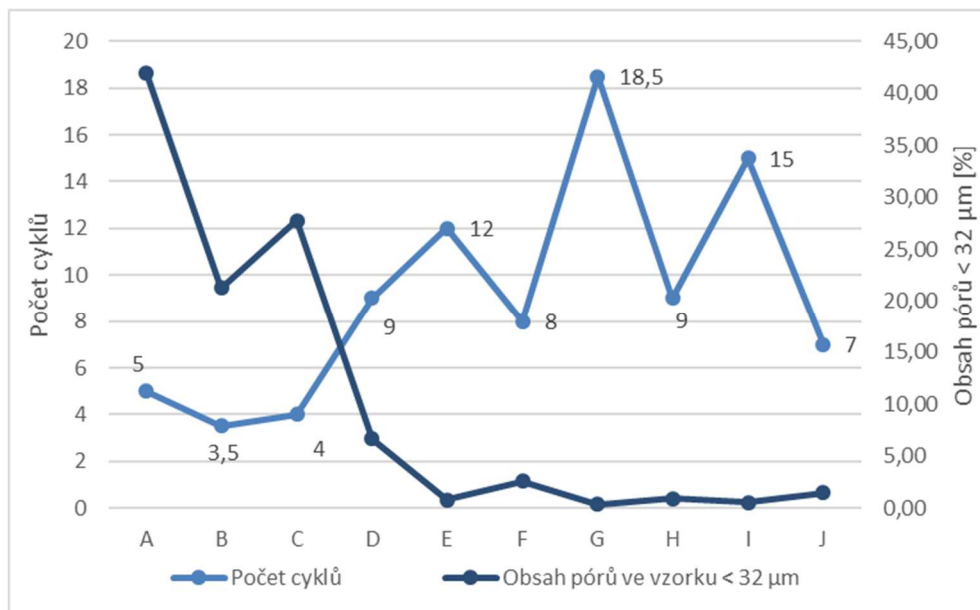
Vzorek	Množství částic >32 μm [%]	Počet mlecích cyklů	Poměr mísení [%]	Navážka [g]
A	16,21	5	-	-
B	18,70	3	29,11094	0,1456
	5,99	4	70,88906	0,3544
C	14,23	4	-	-
D	15,00	9	-	-
E	15,14	12	-	-
F	15,21	8	-	-
G	8,16	18	51,89681	0,2595
	21,34	19	48,10319	0,2405
H	14,64	9	-	-
I	15,70	15	-	-
J	8,90	6	51,69492	0,2585
	20,70	8	48,30508	0,2415

Počet mlecích cyklů potřebných pro dosažení potřebné granulometrie vzorků byl přímo úměrný jejich objemové hmotnosti. Výjimkou byly vzorky A, který i přes svou nejnížší objemovou hmotnost musel být mlet na více cyklu než vzorky B a C, a vzorek B, který se svou sice nízkou objemovou hmotností byl mlet na nejnížší počet cyklů. Vzorek J pak potřeboval pouze polovinu mlecích cyklů jako vzorek I, který má spolu se vzorkem J velmi podobné hodnoty objemové hmotnosti.

Graf 4 Srovnání objemové hmotnosti vzorků a počtu potřebných cyklů pro dosažení stanovené granulometrie



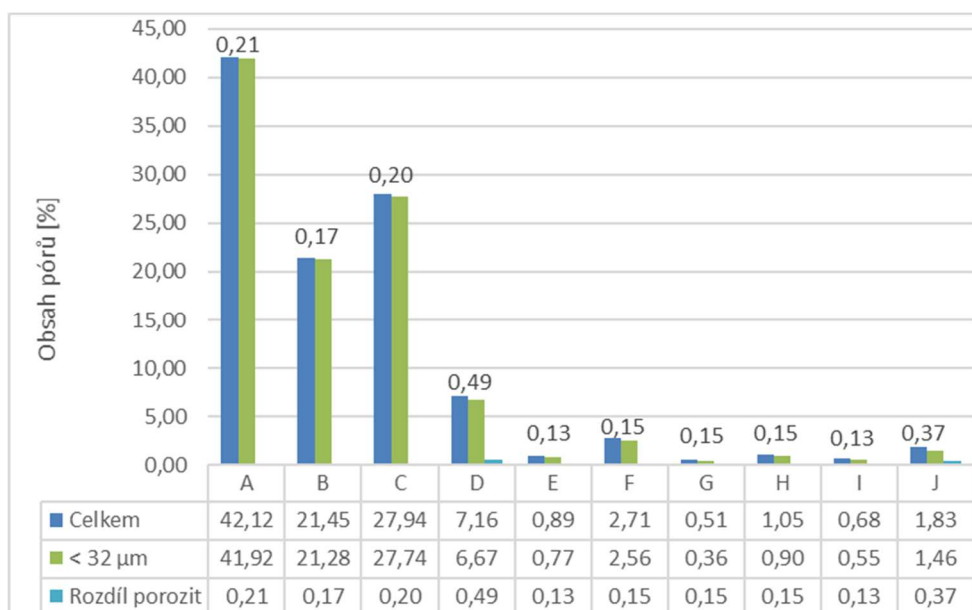
Graf 5 Srovnání obsahu pórů menších než 32 µm ve vzorcích a počtu potřebných cyklů pro dosažení stanovené granulometrie



4.2.2. Porozita

Z důvodu sjednocení granulometrie vzorků bylo pro vyšší vypovídající hodnotu nutné provést přepočet celkového obsahu pórů. Maximální velikost pórů, které mohly ovlivnit vlastnosti a chování vzorků tak byla 32 µm. Rozdíl hodnoty porozit byl až na dvě výjimky v rozmezí 0,13–0,21 %, tedy velice malý. Výjimkou byly vzorky D (0,49 %) a J (0,37 %).

Graf 6 Srovnání celkového množství pórů a množství pórů menších než 32 µm ve vzorcích



4.2.3. Reaktivita

Jak už bylo zmíněno výše, byla pro zjištění reaktivity vápenců zvolena metoda Bischof–Uhde. Tato metoda je založena na principu rozpouštění uhličitanu vápenatého (CaCO_3) v kyselině chlorovodíkové (HCl) za udržování konstantního pH 4 po dobu pěti minut. Na základě spotřebovaného množství HCl lze dopočítat množství CaCO_3 viz výpočet níže.

Množství CaCO_3 stanovené přímou titrací 1M HCl

$$w = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}} \cdot m_{\text{HCl}}}{m_v} \cdot 100 \quad [\%]$$

V_{HCl} ... spotřeba 1M HCl [ml]

f_{HCl} ... faktor kyseliny = 1,0523 [-]

m_{HCl} ...hmotnost 1 ml HCl = 50,045 [mg]

m_v ...hmotnost navážky = 500 [mg]

Avšak procentuální zastoupení reaktivního CaCO_3 ve vzorku je poměrem množství CaCO_3 stanovené přímou titrací a celkové množství CaCO_3 . Proto bylo chemickou analýzou zjištěno množství CaO a MgO ve vzorcích a následným výpočtem i množství CaCO_3 a MgCO_3 viz výpočet níže.

Celkové množství CaCO_3

$$w_{\text{CaCO}_3} = w_{\text{CaO}} \cdot \frac{M(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaO})} \quad [\%]$$

w_{CaO} ... celkové množství CaO [%]

$M(\text{CaCO}_3)$... molární hmotnost CaCO_3 = 100,09 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$M(\text{CaO})$... molární hmotnost CaO = 56,08 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Celkové množství MgCO_3

$$w_{\text{MgCO}_3} = w_{\text{MgO}} \cdot \frac{M(\text{MgCO}_3)}{M(\text{MgO})} \quad [\%]$$

w_{MgO} ... celkové množství MgO [%]

$M(\text{MgCO}_3)$... molární hmotnost MgCO_3 = 84,31 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

$M(\text{MgO})$... molární hmotnost MgO = 40,30 [$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$]

Výsledný poměr CaCO₃

$$\frac{w}{w_{CaCO_3}} \cdot 100 \quad [\%]$$

w ... množství CaCO₃ stanovené přímou titrací 1M HCl [%]

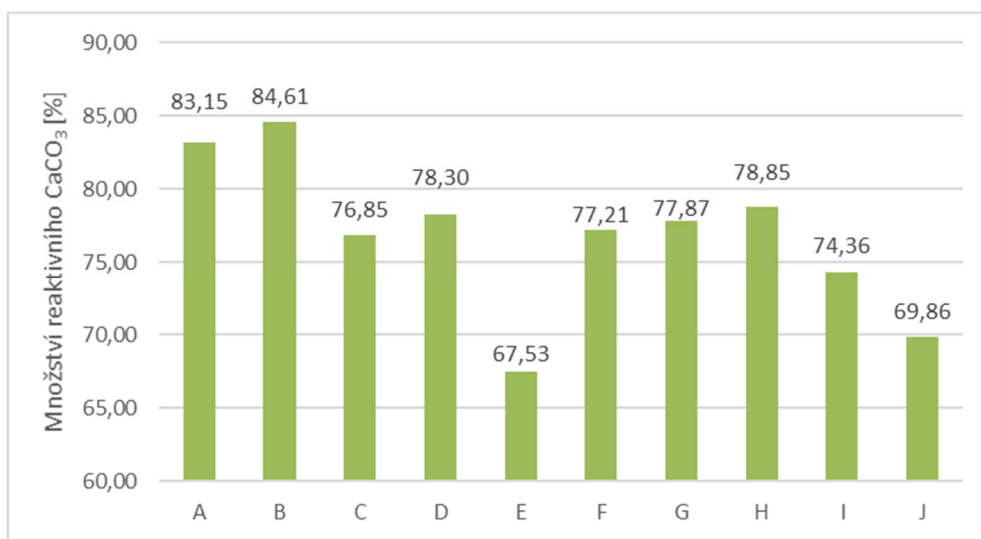
w_{CaCO_3} ... celkové množství CaCO₃ [%]

Tabulka 15 Chemická analýza vzorků a výsledné množství reaktivního CaCO₃

Vzorek	Spotřeba 1M HCl [ml]	CaCO ₃ [%] Stanoveno titrací 1M HCl	Celkové CaO [%]	Celkové MgO [%]	Celkové CaCO ₃ [%]	Celkové MgCO ₃ [%]	Výsledný poměr CaCO ₃ [%]
A	7,82	82,36	55,50	0,37	99,05	0,78	83,15
B	8,01	84,37	55,87	0,22	99,71	0,47	84,61
C	7,23	76,15	55,52	0,42	99,09	0,88	76,85
D	7,32	77,10	55,17	0,22	98,47	0,46	78,30
E	6,33	66,67	55,31	0,59	98,72	1,24	67,53
F	7,26	76,47	55,49	0,21	99,04	0,43	77,21
G	7,36	77,52	55,78	0,22	99,55	0,45	77,87
H	7,29	76,78	54,56	0,57	97,38	1,19	78,85
I	7,02	73,94	55,71	0,43	99,43	0,89	74,36
J	6,56	69,09	55,41	0,84	98,90	1,76	69,86

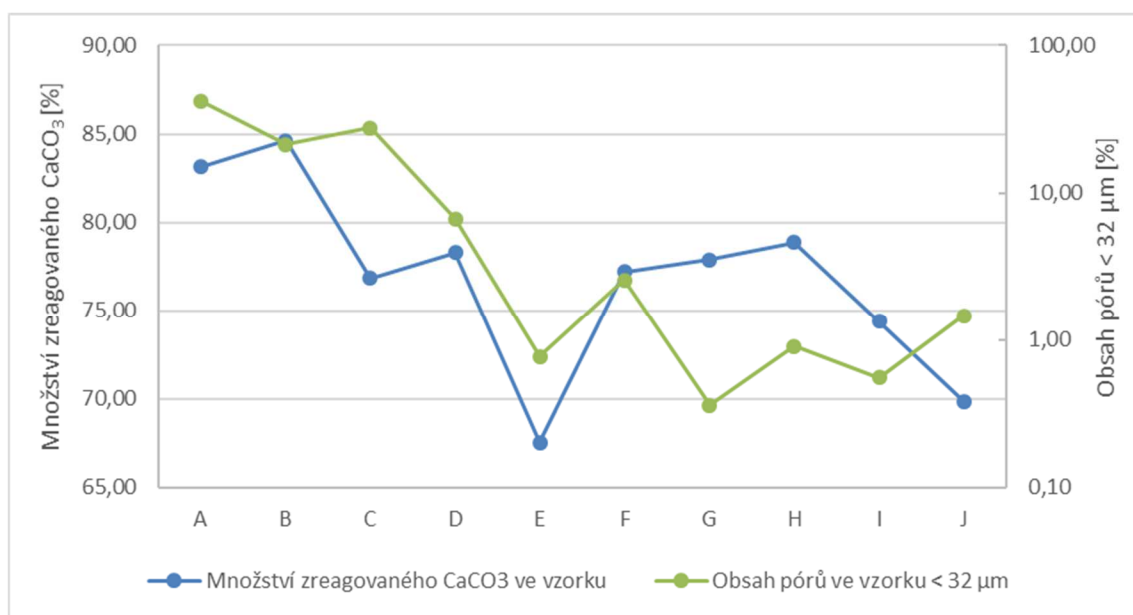
Z následujícího grafu je patrné, že hodnoty množství reaktivního CaCO₃ mají sestupnou tendenci s plynulým průběhem (84,61 – 69,86 %). Jedinou výjimkou je nejméně reaktivní vzorek E (67,53 %), který se liší skokově. I přes tuto odchylku všechny vzorky (vzorek E nevyjímaje) splnily podmínku minimálního 50 % obsahu reaktivního CaCO₃ stanovenou metodou Bischof–Uhde pro vápence vhodné pro použití jako sorpční látku pro mokrou vápencovou vypírku.

Graf 7 Srovnání množství reaktivního CaCO_3 ve vzorcích



V následujícím grafu je patrné, že porézní vzorky vápenců jsou reaktivnější než vzorky vápenců tvrdých. I přes odchylky některých vzorků je závislost reaktivity na porositě zjevná.

Graf 8 Srovnání množství zreagovaného CaCO_3 a množství pórů menších než $32\ \mu\text{m}$ ve vzorcích



Bylo provedeno porovnání výsledků chemických analýz, kde první analýza proběhla na průměrných vzorcích vápence, které sloužili jako vstupní surovina pro všechny experimenty. Druhá analýza pak byla prováděna na vzorcích s upravenou granulometrií

pro měření reaktivity vzorků metodou Bischof–Uhde. Rozdíl obou měření je velmi malý a pohybuje se v rozmezí 0,00 – 0,93 %.

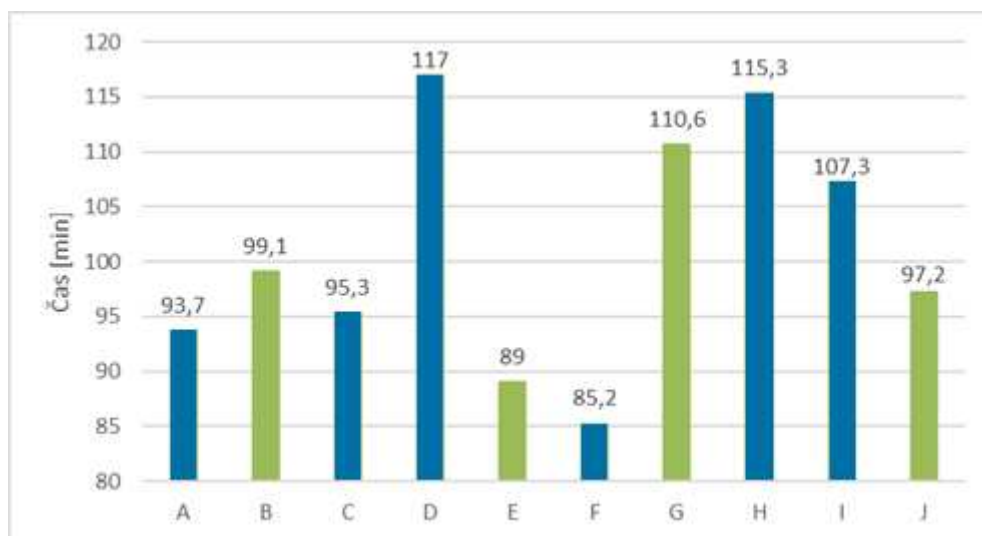
Tabulka 16 Srovnání chemických analýz provedených na původních vzorcích (vápenec) a vzorcích upravených pro reaktivitu vápenců (vzorek)

	CaO [%]			CaCO ₃ [%]			MgO [%]			MgCO ₃ [%]		
	vápenec	vzorek	odchylka	vápenec	vzorek	odchylka	vápenec	vzorek	odchylka	vápenec	vzorek	odchylka
A	55,03	55,50	0,47	98,22	99,05	0,83	0,37	0,37	0,00	0,77	0,78	0,00
B	55,62	55,87	0,25	99,27	99,71	0,44	0,18	0,22	0,04	0,38	0,47	0,09
C	55,30	55,52	0,22	98,70	99,09	0,39	0,41	0,42	0,01	0,86	0,88	0,02
D	55,27	55,17	-0,10	98,64	98,47	-0,17	0,15	0,22	0,07	0,31	0,46	0,15
E	55,05	55,31	0,26	98,25	98,72	0,47	0,53	0,59	0,06	1,11	1,24	0,13
F	55,31	55,49	0,18	98,72	99,04	0,32	0,19	0,21	0,02	0,40	0,43	0,04
G	55,48	55,78	0,30	99,02	99,55	0,53	0,14	0,22	0,08	0,29	0,45	0,16
H	54,58	54,56	-0,02	97,41	97,38	-0,03	0,56	0,57	0,01	1,17	1,19	0,02
I	55,22	55,71	0,49	98,56	99,43	0,87	0,42	0,43	0,01	0,88	0,89	0,02
J	54,89	55,41	0,52	97,97	98,90	0,93	0,79	0,84	0,05	1,65	1,76	0,11

4.3. Etapa III – dekarbonatace kalcitu

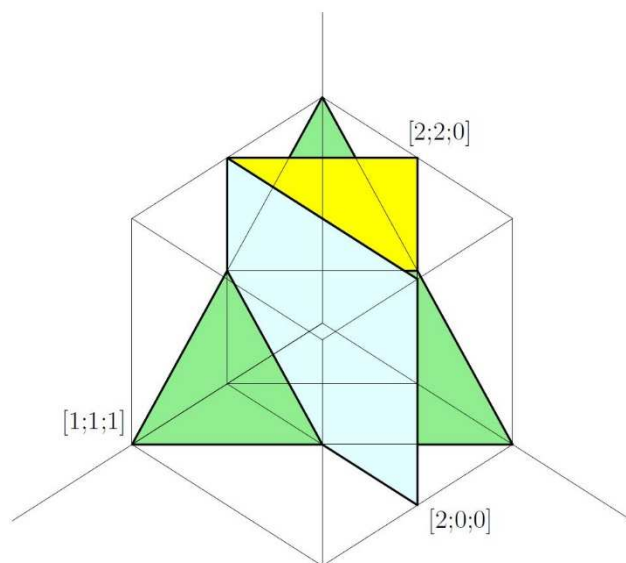
Z časové náročnosti bylo pro tyto analýzy vybráno šest vzorků vápenců, kde výběr proběhl na základě doby do úplné dekarbonatace kalcitu. V této skupině tak jsou zastoupeny vzorky, které pokrývají doby dekarbonatace od nejrychlejší (vzorek F) až po velmi pomalou (vzorky D a H), včetně průměrných (vzorky A, C a I). Mimo to byly vzorky vybrány i tak, aby bylo zastoupeno co nejširší spektrum období jejich vzniku.

Graf 9 Srovnání doby úplné dekarbonatace kalcitu ve vzorcích (modře označeny jsou vzorky vybrané pro XRD analýzu).



4.3.1. Velikost krystalitů

Byly zvoleny tři krystalografické roviny, odpovídající Millerovým indexům (h k l) (2 2 0), (1 1 1) a (2 0 0). Jejich rozložení je naznačeno v Obrázek 38 a v difraktogramu jsou zaznamenány jako píky na úhlech 2θ . Měření tedy probíhalo na rovině (2 2 0) na úhlu 2θ $32,22^\circ$ (oblast 1), na rovině (1 1 1) na úhlu 2θ $37,37^\circ$ (oblast 2) a na rovině (2 0 0) na úhlu 2θ $53,89^\circ$ (oblast 3).



Obrázek 38 Zvolené roviny dle Millerových indexů

Pro následné vyhodnocení velikosti krystalitu byla použita Scherrerova rovnice.

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

Scherrerova konstanta K je tzv. tvarový faktor a nabývá hodnot dle tvaru zrn. Pro náš výpočet byla volena hodnota 0,89 (dokonale kulaté krystality).

Takto byla vypočítána velikost krystalitů před korekcí. Od naměřených hodnot však bylo nutné ještě odečíst hodnoty na přístrojovém rozšíření.

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Kde

β ... šíře píku v polovině jeho výšky po korekci [rad]

b ... rozšíření píků vlivem nedokonalostí přístroje [rad]

Stanovení přístrojového rozšíření bylo provedeno na standardu hexaboritu lantanu (LaB_6), jehož naměřené hodnoty jsou uvedeny v Tabulka 2.

Vypočtené velikosti krystalitů po korekci jsou uvedeny v následujících tabulkách vždy podle měřené oblasti. Všechny výpočty a dílčí výsledky lze nalézt na konci této práce v příloze.

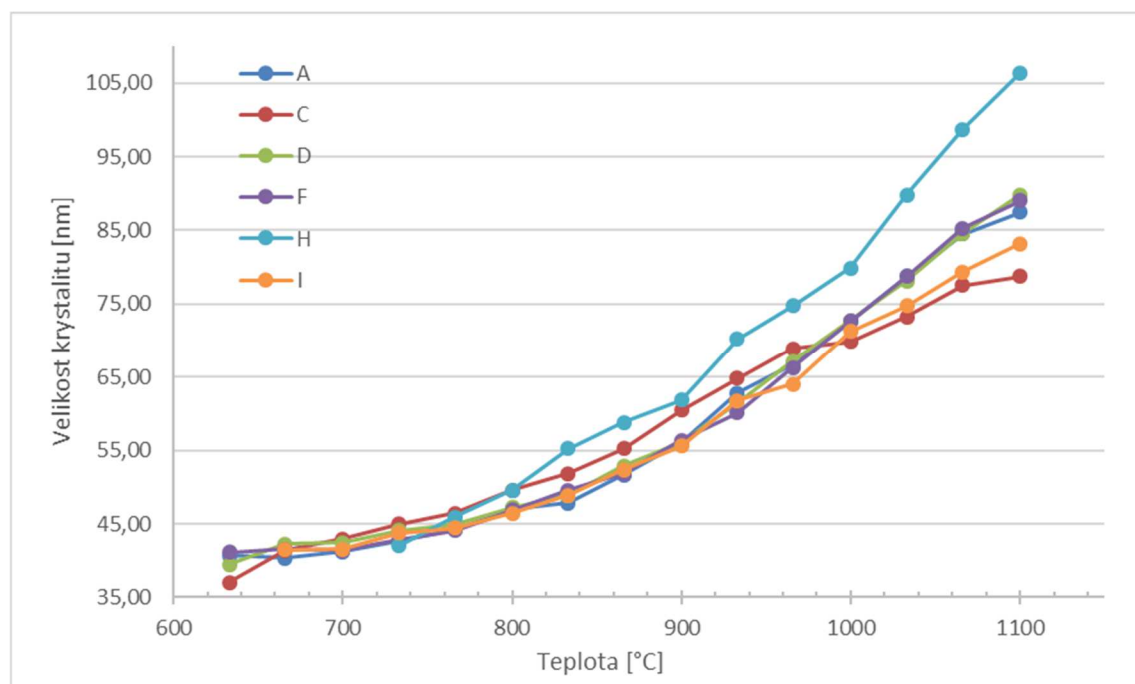
Oblast 1 - krystalografická rovina (2 2 0)

Pro krystalografickou rovinu (2 2 0) jsou hodnoty vývoje velikosti krystalitů uvedeny v tabulce níže.

Tabulka 17 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1

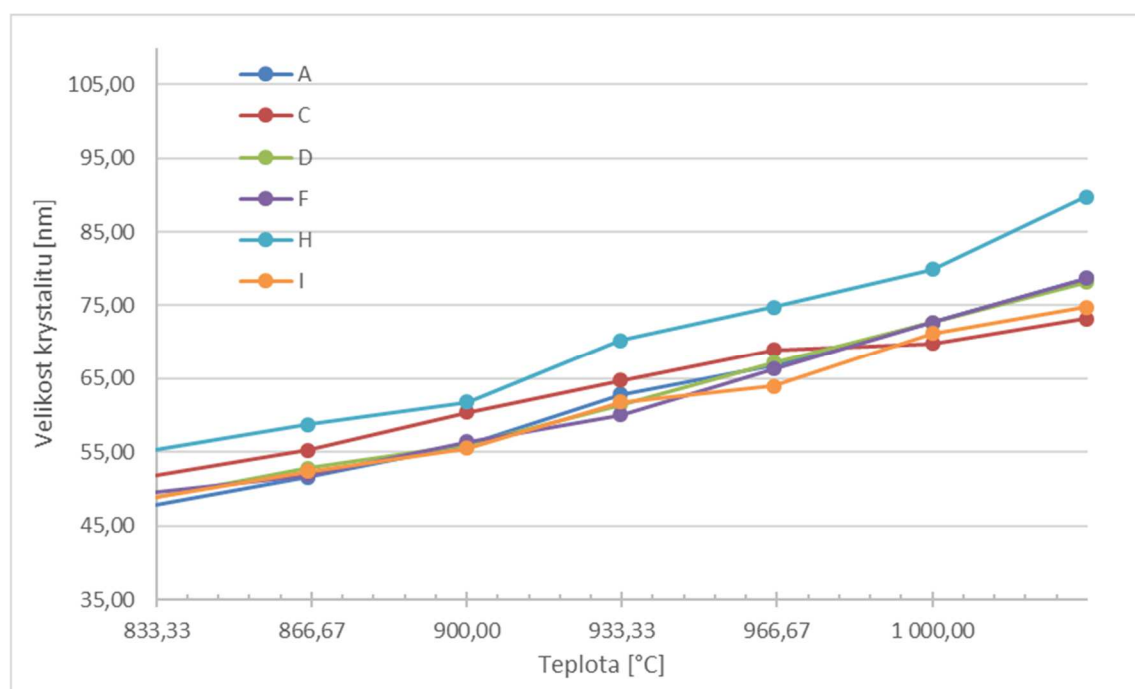
Teplota [°C]	Velikost krystalitu [nm]					
	A	C	D	F	H	I
600	22,34	-	-	-	-	-
633	40,74	37,02	39,47	41,14	-	-
666	40,33	41,38	42,30	41,53	-	41,51
700	41,23	42,94	42,46	41,38	-	41,53
733	42,62	45,00	44,12	42,78	41,99	43,78
766	44,29	46,48	45,00	44,12	45,91	44,47
800	47,07	49,57	47,27	46,87	49,57	46,48
833	47,87	51,88	48,92	49,57	55,24	48,92
866	51,64	55,24	52,86	51,88	58,79	52,37
900	56,08	60,45	56,08	56,37	61,82	55,55
933	62,86	64,78	61,47	60,08	70,26	61,78
966	66,75	68,94	67,21	66,34	74,78	64,01
1000	72,67	69,85	72,72	72,67	79,88	71,25
1033	78,73	73,22	78,14	78,73	89,79	74,78
1066	84,48	77,56	84,55	85,25	98,73	79,33
1100	87,46	78,73	89,79	89,00	106,34	83,17

Graf 10 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 1



Byla vypořizována lineární závislost růstu velikosti krystalitů od teploty 833,33 °C a přibližné velikosti krystalitu 48 nm pro všechny měřené vzorky až do teploty 1033,33 °C. Do teploty 833,33 °C je rychlost růstu krystalitů různá. Jediné vzorky C a H se od popsané závislosti odlišují. Tento poznatek je možné pozorovat na grafu níže.

Graf 11 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – detail



Z tabulek a grafů velikostí krystalitů všech tří krystalických rovin je patrné, že dekarbonatace začíná pro každý vzorek při jiné teplotě. Dekarbonatace měkkých vápenců probíhá už za nižších teplot a u tvrdých rekrystalizovaných vápenců za vyšších. Tento fakt byl potvrzen vyhodnocením difraktogramů všech vzorků pro oblast 1, kde byly zjištěny teploty, při kterých došlo k úplnému vymizení linií CaCO_3 , a tedy k úplné dekarbonataci, a teploty vzniku linií CaO .

Tabulka 18 Teploty vymizení linie CaCO_3 a vzniku linie CaO

Teplota [°C]	A	C	D	F	H	I
Vymizení linie CaCO_3	700	700	700	700	766	733
Vzniku linie CaO	633	633	633	633	733	666

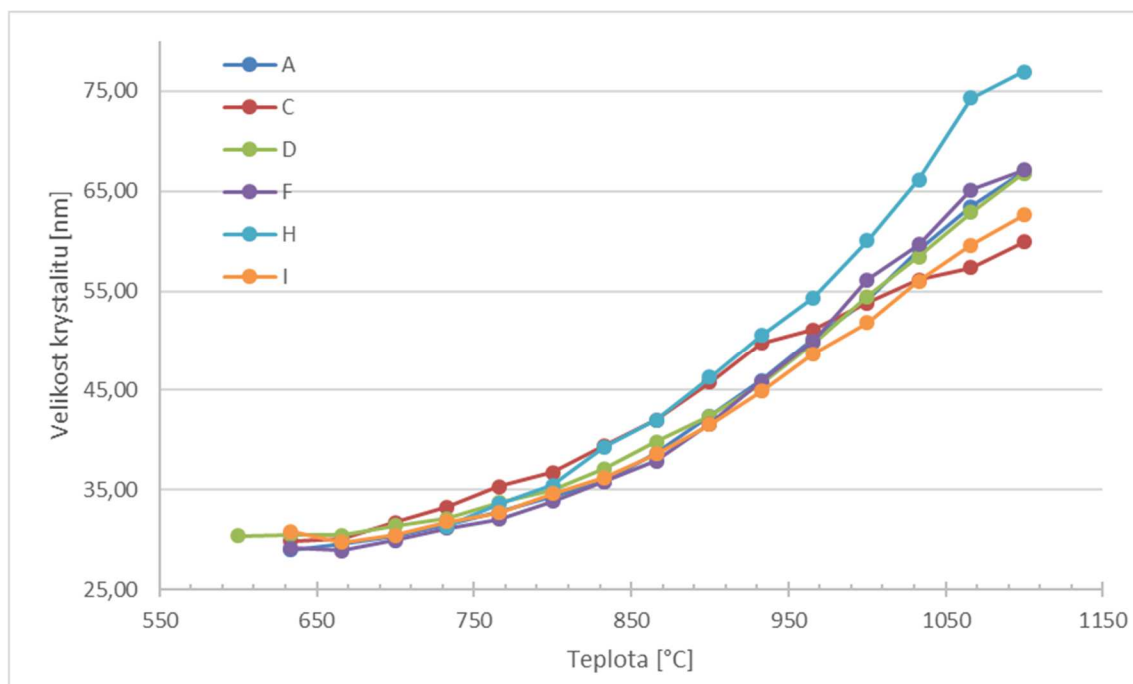
Oblast 2 - krystalografická rovina (1 1 1)

Pro krystalografickou rovinu (1 1 1) jsou hodnoty vývoje velikosti krystalitů uvedeny v tabulce níže.

Tabulka 19 Velikost krystalitů po korekci – oblast 2

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [nm]					
	A	C	D	F	H	I
600	-	-	30,40	-	-	-
633	29,01	29,85	30,55	29,19	-	30,84
666	29,57	30,16	30,46	28,92	-	29,77
700	30,42	31,77	31,43	29,96	-	30,45
733	31,56	33,28	32,14	31,19	31,33	31,79
766	32,76	35,34	33,71	32,07	33,57	32,69
800	34,38	36,72	35,01	33,86	35,47	34,64
833	35,87	39,46	37,13	35,87	39,29	36,22
866	38,64	42,02	39,85	37,91	42,00	38,59
900	42,38	45,82	42,38	41,61	46,30	41,53
933	45,96	49,76	45,70	45,89	50,57	44,89
966	50,22	51,11	49,76	49,99	54,34	48,71
1000	54,14	53,83	54,44	56,15	60,02	51,84
1033	59,14	56,11	58,41	59,68	66,16	56,00
1066	63,45	57,35	62,83	65,13	74,31	59,60
1100	66,91	59,89	66,75	67,07	76,93	62,60

Graf 12 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 2



V grafu výše lze pozorovat obdobný vývoj rychlosti růstu velikosti krystalitů jako na grafu pro pozorovanou oblast 1 (krystalografická rovina $(2\ 2\ 0)$). Opět od teploty 833,33 °C dochází k lineární rychlosti růstu velikosti krystalitů. Pro tuto měřenou oblast však velikost krystalitů při teplotě 833,33 °C začíná na přibližné hodnotě 35 nm. Také v této oblasti se odlišují pouze vzorky C a H od popsané závislosti.

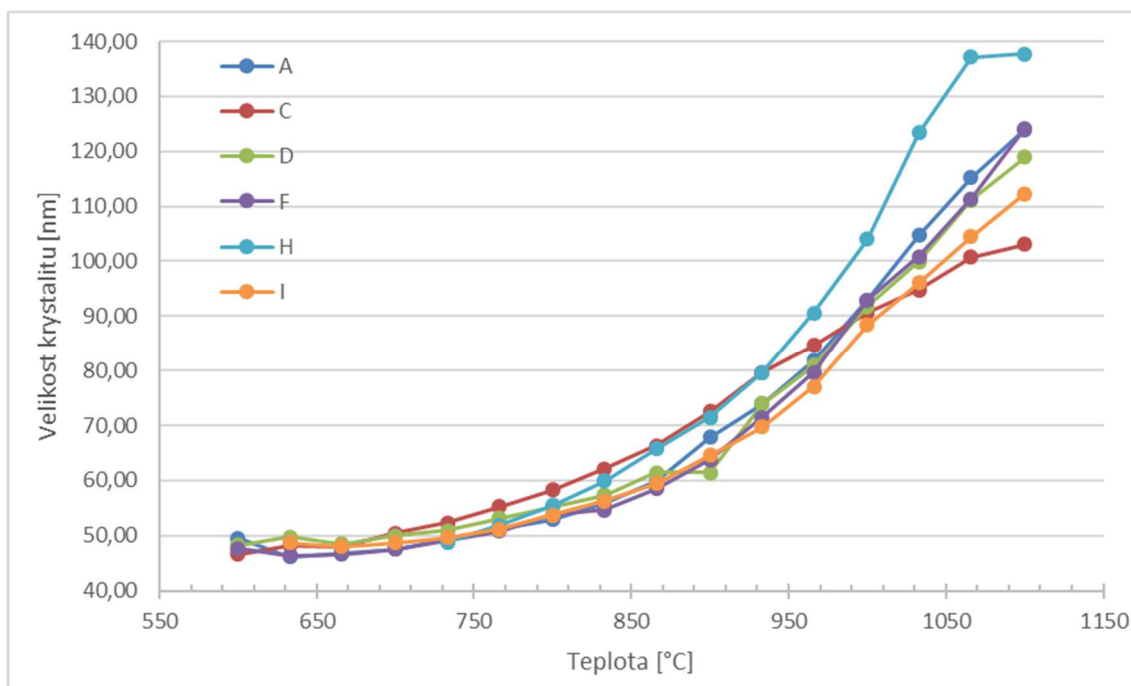
Oblast 3 - krystalografická rovina (2 0 0)

Pro krystalografickou rovinu (2 0 0) jsou hodnoty vývoje velikosti krystalitů uvedeny v tabulce níže.

Tabulka 20 Velikost krystalitů po korekci – oblast 3

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [nm]					
	A	C	D	F	H	I
600	49,52	46,60	48,26	47,62	-	-
633	46,13	48,20	49,78	46,42	-	48,76
666	46,86	47,90	48,52	46,57	-	48,05
700	47,60	50,45	49,95	47,60	61,66	48,66
733	49,46	52,37	50,96	49,14	48,84	49,64
766	51,13	55,25	53,13	50,79	51,83	51,15
800	52,92	58,25	55,25	53,67	55,45	53,69
833	55,87	62,15	57,38	54,65	59,88	56,30
866	59,88	66,30	61,38	58,48	65,71	59,43
900	67,82	72,48	61,38	63,71	71,42	64,57
933	73,90	79,57	73,94	71,42	79,57	69,74
966	81,82	84,69	80,90	79,57	90,57	77,05
1000	92,93	90,57	91,73	92,93	104,04	88,33
1033	104,67	94,79	99,88	100,89	123,34	96,07
1066	115,16	100,74	111,14	111,41	137,15	104,51
1100	123,91	103,04	118,99	124,14	137,73	112,32

Graf 13 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 3



V grafu výše lze také pozorovat obdobný vývoj rychlosti růstu velikosti krystalitů jako na grafu pro pozorovanou oblast 1 a oblast 2. Opět od teploty 833,33 °C dochází k lineární rychlosti růstu velikosti krystalitů. Pro tuto měřenou oblast však velikost krystalitů při teplotě 833,33 °C začíná na přibližné hodnotě 57 nm. I v této oblasti se odlišují pouze vzorky C a H od popsané závislosti.

5. Diskuze výsledků

Tato práce se zabývá vlivem vlastností a chování vápenců, jakož to vstupní suroviny, na reaktivitu a dobu dekarbonatace kalcitu.

5.1. Etapa I – analýza vzorků

Pro tento výzkum byl odborně odebrán soubor vzorků vápenců pocházející z různých lokalit z celého světa. Byl předem sestaven ze vzorků majících atypické fyzikální a chemické vlastnosti i ze vzorků standardních. Hlavním kritériem pro výběr vzorků byl vysoký obsah CaCO_3 (více než 97 %), který zajistil minimální vliv nečistot na výsledky prováděných analýz. Pro tuto diplomovou práci byla z tohoto souboru vybrána sada deseti vzorků, která je tak složena z velmi čistých vápenců z různých geologických období od prvohorního ordoviku až po třetihorní křídou. Stejně různorodá byla i geneze a diagenese těchto vzorků. Další výběrová kritéria byla porozita a s tím související objemová hmotnost. V potaz bylo bráno i to, aby byly zastoupeny jak měkké, pórovité, tak středně tvrdé, ale i tvrdé, kompaktní a rekrystalizované vzorky. Pro porovnání vlastností byl do sady vybrán i kalcitový mramor.

Všechny vzorky měly přibližně stejnou hustotu v rozmezí $2714\text{--}2756 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, která odpovídá jednak hodnotám hustoty vápence uváděné v literatuře, ale i hodnotám hustoty odpovídající kalcitu ($2650\text{--}2800 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). [18]

Porozita vzorků byla stanovena metodou rtuťové porozimetrie a celkový obsah pórů ve vzorcích se pohyboval v rozmezí od 42,12 % (měkký, pórovitý vzorek A) až po 0,68 % (tvrdý, rekrystalizovaný vzorek I). Stejně tak jako porozita i objemová hmotnost se odvíjí od kategorie vzorku, a tedy nejvíce porézní měkké vzorky vápence dosahují i nejnižších hodnot objemové hmotnosti ($1293 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Naproti tomu tvrdé vápence s minimálním obsahem pórů dosahují nejvyšších hodnot téměř srovnatelných s jejich hustotou ($2545 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Hodnoty porozity a objemové hmotnosti jsou dány způsobem geneze a diagenese vápenců.

5.2. Etapa II – reaktivita vápenců

Druhá etapa se v první části zabývá optimalizací přípravy vzorků pro reaktivitu vápenců. Druhá část se potom věnuje právě reaktivitě zjištěné metodou Bischof-Uhde, chemické analýze a porozitě.

Z důvodů sjednocení reakčního povrchu všech vzorků bylo nutné striktně dodržet předepsanou granulometrii pro analýzu reaktivity. Sérií pokusných příprav vzorků byl zjištěn optimální mlecí proces, který zahrnoval cyklické mletí. V rámci každého cyklu bylo provedeno krátké intenzivní mletí a následné důkladné čištění mlecích těles. Tímto postupem byla eliminována aglomerace částic vápence, která měla za následek tlumící efekt na mlecí tělesa. Konečná granulometrie byla u všech vzorků dosažena různým počtem mlecích cyklů v závislosti na jejich porozitě a objemové hmotnosti. K pomletí vzorků měkkých, pórovitých vápenců tak bylo zapotřebí menšího počtu cyklů v porovnání se vzorky tvrdými. Tomuto předpokladu neodpovídal vzorek A z důvodu odlišné diagenese, vzorek B byl snadno melitelný vlivem vysokého počtu otevřených pórů, a vzorek I, jehož snadná melitelnost spočívala v jeho rekrytalizované struktuře. U některých vzorků bylo velmi obtížné dosáhnout požadované granulometrie. Pro její úspěšné dosažení byla aplikována metoda homogenizace. Principem této metody je alikvotní zhomogenizování dvou složek téhož vzorku o rozdílné granulometrii.

Takto byla vytvořena metodika cyklického mletí pro různé typy vápenců, kde lze podle jejich vlastností (porozita, objemová hmotnost) předem určit přibližný počet mlecích cyklů pro dosažení požadované granulometrie.

Reaktivita vápenců byla měřena metodou Bischof-Uhde na vzorcích o vysoké čistotě a přesné granulometrii. Tím byly minimalizovány vnější vlivy. Posuzovaným parametrem všech vzorků tak byla pouze reaktivita.

Hodnoty množství reaktivního CaCO_3 odpovídají kategoriím vzorků dle tvrdosti, a tak lze tvrdit, že porézní vzorky vápenců jsou reaktivnější než vzorky vápenců tvrdých. Z výsledků byla nalezena také přímá spojitost mezi reaktivitou a obsahem pórů ve vzorku, a tedy i měrným povrchem. Odlišným je vzorek E s nejnižším množstvím reaktivního CaCO_3 , kde i přes to, že se jedná o vzorek křídly, má malou porozitu, a tedy i malý měrný povrch. Důvodem této anomálie byly vysoké geologické tlaky působící na vzorek během jeho diagenese.

Vápence vhodné pro použití jako sorpční látku pro mokrou vápencovou vypírku definuje metoda Bischof-Uhde jako minimální množství 50 % reaktivního uhličitanu vápenatého ve vzorku. Tuto podmínku splnily všechny měřené vzorky.

Tato metoda byla zvolena pro svou časovou nenáročnost a nízké nároky na vybavení. Pro rozpouštění uhličitanu vápenatého je však použita kyselina chlorovodíková, která se v procesu desulfatace kouřových plynů nevyskytuje. Proto v případném navazujícím výzkumu doporučuji pro srovnání použít kyselinu sírovou (H_2SO_4) a tyto výsledky porovnat.

5.3. Etapa III– dekarbonatace kalcitu

V poslední etapě byla sledována dekarbonatace kalcitu. Na základě DSC analýzy bylo vybráno šest vzorků s různou dobou do úplné dekarbonatace kalcitu. Tyto vzorky pokrývají doby dekarbonatace od nejrychlejších (vzorek F) až po velmi pomalé (vzorky D a H), zastoupeny jsou však i vzorky průměrné (vzorky A, C a I). Dalším kritériem pro výběr bylo období vzniku těchto vápenců (co nejširší spektrum). Na takto vybraných vzorcích byla provedena XRD analýza s vysokoteplotní komorou.

K úplné dekarbonataci kalcitu měkkých a středně tvrdých vzorků došlo v měřené krystalografické rovině (2 2 0) při teplotě 700 °C a u tvrdých vzorků při teplotě 733 °C (vzorek I) a 766 °C (vzorek H). Z výsledků je patrné, že dekarbonatace měkkých vápenců probíhá už za nižších teplot (literaturou uváděno už od 600 °C) a tvrdých rekrystalizovaných vápenců za teplot vyšších. [18]

Z difraktogramů pro krystalografickou rovinu (2 2 0) byla zjištěna i počáteční teplota pro vznik krystalitů CaO. Podobně jako tomu je u dekarbonatace kalcitu dochází k vzniku krystalitů u měkkých a středně tvrdých vzorků již při nižších teplotách (633 °C) a u tvrdých vzorků při teplotách vyšších (vzorek H až 733 °C). Následná rychlost růstu krystalitů se liší. Pro různé krystalografické roviny je počáteční velikost krystalitů odlišná. Z naměřených hodnot velikostí krystalitů ze tří měřených oblastí lze definovat jejich velikost ve třech směrech určených měřenými krystalografickými rovinami podle Millerových indexů.

V teplotním intervalu 833,33-1033,33 °C byla vypořizována lineární závislost růstu velikosti krystalitů. Nad teplotu 1033,33 °C dochází k deformaci platinového ohřevného vlákna, a tedy získané hodnoty nad tuto teplotu nelze brát za validní. Od této závislosti se

odlišují vzorky C a H, které mají podobný průběh rychlosti růstu krystalitů jako ostatní vzorky, avšak liší se ve velikosti krystalitu. Na intervalu 900-933,33 °C dochází u vzorku C k snížení rychlosti růstu krystalitu, zatímco u vzorku H se rychlost růstu krystalitů mírně zvýší. Výsledná velikost krystalitů ve vzorku H je ve všech měřených oblastech v porovnání s ostatními vzorky největší i přes to, že k počátku růstu krystalitů dochází až při přibližné teplotě 733 °C. Tato odlišnost může být ovlivněná vnitřní strukturou tohoto vzorku vápence, která je dobře tříděná a orientovaná v preferovaném směru. Pro lepší porozumění by bylo vhodné analyzovat a porovnat vzorky stejné struktury jako vzorek H.

Pro další výzkum by bylo vhodné potvrdit závěry této etapy na větším souboru vzorků vápenců s použitím nového ohřevného vlákna (platinového pásku).

6. Závěr

Tato práce, jakožto součást grantového zadání, se zabývá vlivem vlastností a složení vápenců na reaktivitu a proces dekarbonatace kalcitu.

Práce byla rozčleněna do tří etap. V rámci první etapy byl proveden důkladný popis vápenců z pohledu fyzikálních vlastností, chemického složení a způsobu geneze a diagenese jednotlivých vzorků. Tyto informace byly následně uplatněny v dalších etapách.

Pro druhou etapu byla vytvořena reprodukovatelná metodika cyklického mletí vápenců pro přípravu vzorků o přesné granulometrii pro analýzu reaktivity metodou Bischof-Uhde. Metodika však může být uplatněna i pro sjednocení granulometrie vzorků dalších analýz (např. termické, optické). Dále se podařilo zjistit vztah mezi reaktivitou a genezí vápenců.

V poslední etapě byl sledován průběh dekarbonatace kalcitu. Byla zjištěna souvislost mezi počátkem a koncem dekarbonatace a vlastnostmi vápence. Dále byla popsána teorie lineárního růstu krystalitů v závislosti na teplotě. Je tak možné zjistit výslednou velikost krystalitu ve všech třech směrech podle směrů krystalografických rovin.

Závěrem lze říci, že bylo splněno zadání této práce ve všech bodech.

Použitá literatura

- [1] WUHRER, J.: Über den Einfluss der Kristallitgröße und von Fehlern im Gitter auf die Reaktionsfähigkeit von Kalk. *Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie*, 10: 119-141.(1970)
- [2] SCHIELE, E., BEHRENS, L. W.: *Kalk - Herstellung, Eigenschaften, Verwendung*: 627.(1972.)
- [3] HEDIN, R.: *Zement-Kalk-Gips International*, 9: 521-524.(1956)
- [4] CREMER E., NITSCH: J. *TIZ International*, 83: 579-586.(1959)
- [5] WOLTER, A., HOGEWONING, S.: Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk, *Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.*: 94 S, TU Clausthal. (2011)
- [6] BUREŠ, Jaroslav, Dušan DOLÁK, Karel DVOŘÁK a Dalibor VŠIJANSKÝ. Methodology of sample selection for study of limestone decarbonation. *Procedia Engineering*. 2017, (172), 157 - 164. ISSN 1877-7058.
- [7] OATES, Joseph A.H. *Lime and limestone: chemistry and technology*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 456 s. ISBN 35-272-9527-5.
- [8] ROVNANÍKOVÁ, Pavla. *O vápně*. KEIM INFO [online]. 2000, 2000(1), 5 [cit. 2016-05-13]. Dostupné z: <http://www.keim.cz/info/00-1/info1.htm#3>
- [9] SKLENÁŘOVÁ, Dorothea. *Studie vlivu procesu výpalu vápence na vlastnosti vápenného hydrátu*. Brno, 2016, 60 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
- [10] FRIDRICHOVÁ, Marcela, Karel DVOŘÁK, Dominik GAZDIČ a Iveta HÁJKOVÁ. *BJ16 Maltoviny: MODUL M02*. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 2014, 133 s.

- [11] FRIEDMAN, Hershel. The mineral dolomite. *Minerals.net: The Mineral and Gemstone Kingdom* [online]. 1997 [cit. 2017-12-15]. Dostupné z: <http://www.minerals.net/mineral/dolomite.aspx>
- [12] ZIMÁK, Jiří. *PETROGRAFIE SEDIMENTŮ*. 1. Olomouc: Katedra geologie PŘF UP Olomouc, 2005.
- [13] MARTÍNEK, Karel. Petrology of Sedimentary Rocks: Carbonates - II. diagenesis, dolomitization. In: Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova [online]. [cit. 2017-12-31]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/ugp/main/staff/martinek/Petro3/3-P3-Carbonates-II-diagenesisEN.pdf>
- [14] VELEBIL, Dalibor. Kalcit: CaCO_3 . In: VELEBIL, Dalibor. *Geologie, mineralogie, historie dolování* [online]. Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení, 2005 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/kalcit>
- [15] VELEBIL, Dalibor. Aragonit: CaCO_3 . In: VELEBIL, Dalibor. *Geologie, mineralogie, historie dolování* [online]. Národní muzeum v Praze, mineralogicko-petrologické oddělení, 2005 [cit. 2016-05-15]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/aragonit>
- [16] TĚHLÍK, Vladimír, NEČAS, Radovan, KUBÁTOVÁ Dana. Klasifikace vápenců pro použití v průmyslu. Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně, 2007. [online] Dostupné z: <http://www.svcement.cz/includes/dokumenty/pdf/sd2007-prednaska-vt-hodnoceni-vapencu.pdf>
- [17] SVENSKAYA, Yu I., et al. Ultrasonically assisted fabrication of vaterite submicron-sized carriers. *Advanced Powder Technology*, 2016, 27.2: 618-624.
- [18] SCHIELE, Eberhart a BERENS, Leo. *KALK*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m. b. H., 1972. ISBN 3-514-00115-4.
- [19] SCHORCHT, Frauke, Ioanna KOURTI, Bianca Maria SCALET, Serge ROUDIER a Luis DELGADO SANCHO. *Best available techniques (BAT) reference document for the production of cement, lime and magnesium oxide Industrial Emissions Directive*

2010/75/EU (*integrated pollution prevention and control*). Luxembourg: Publications Office, 2013. ISBN 978-927-9329-449.

- [20] KŘEŠŤAN, J. *Čištění spalin odsiřováním*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michaela Zárybnická.
- [21] TÁBORSKÝ, Tomáš. *Metody testování sorbční aktivity vápenců pro odsiřování: Využitelnost jednotlivých metod jako SOP*. VÝZKUMNÝ ÚSTAV MALTOVIN PRAHA, 2011, 17 s.
- [22] KŘÍŽ, David. *Úvod do krystalografie a strukturní analýzy*. Diplomová práce [online]. Praha: Czech and Slovak Crystallographic Association – CSCA, 2000. [Cit. 2018-01-12]. Dostupné z: <http://www.xray.cz/krystalografie>
- [23] VŠIANSKÝ, D.: "*Stanovení velikosti krystalitů – metodika a aplikace v praxi*" [online]. [cit.2018-01-12].. Dostupné z: <http://www.silis.cz/online/keramicky-zpravodaj-03-04-2013/index.html#/1/zoomed>. Keramický zpravodaj
- [24] KAUFMAN, H. S. a Isidor. FRANKUCHEN. X-Ray Diffraction. *Analytical Chemistry*. 1954, 1954(26), 31-34. DOI: 10.1021/ac60085a006.

Seznam obrázků, tabulek a grafů

Obrázek 1 Geologický čas (zdroj http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444594259)	5
Obrázek 2 Organogenní vápenec (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj http://departments.fsv.cvut.cz/)	6
Obrázek 3 Chemogenní vápenec – travertin (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj http://departments.fsv.cvut.cz/)	7
Obrázek 4 Mikritický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)	9
Obrázek 5 Biomikritický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)	10
Obrázek 6 Útesový vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)	10
Obrázek 7 Řasový vápenec (autor Norman R. King; zdroj http://www.lakeneosho.org/King1Pic157-Tech.html)	11
Obrázek 8 Oolitický vápenec (autor Alessandro Grippo; zdroj http://homepage.smc.edu/grippo_alessandro/rockssedimentary.html)	11
Obrázek 9 Dolomit (autor Svatoslav Chamra, Kateřina Kovářová a Věroslav Hrubý; zdroj http://geologie.vsb.cz)	12
Obrázek 10 Křída (autor Hobart M. King; zdroj https://geology.com/rocks/limestone.shtml)	12
Obrázek 11 Kalcitový mramor (autor Hobart M. King; zdroj https://geology.com/minerals/calcite.shtml)	13
Obrázek 12 Pěnovec (autor Hobart M. King; zdroj https://geology.com/rocks/limestone.shtml)	14
Obrázek 13 Ložiska vápenců na území ČR (zdroj http://geologie.vsb.cz/loziska)	16
Obrázek 14 Růžové krystaly dolomitu s malými pyritovými krystaly (autor Hershel Friedman; zdroj http://www.minerals.net/mineral/dolomite.aspx)	17
Obrázek 15 Názvosloví hornin řady vápenec-dolomit (autor Jan Petránek; zdroj http://www.geology.cz)	17
Obrázek 16 Schématické znázornění druhů vápen a oblastí jejich použití (převzato z ČSN EN 459 - 1)	18
Obrázek 17 Schéma technologie výroby	19
Obrázek 18 Schéma procesu výpalu vápna	21
Obrázek 19 Diagram dalšího zpracování vápna	23
Obrázek 20 Podíl na spotřebě vápna podle odvětví v roce 2003 (zdroj International Lime Association [19])	25
Obrázek 21 Schéma procesu desulfatace kouřových plynů mokřím způsobem	27
Obrázek 22 Braggova difrakce (zdroj http://credo.ttk.mta.hu/?q=node/51)	31
Obrázek 23 Diagram metodiky práce	32
Obrázek 24 Čištění mlecí sady mezi jednotlivými cykly	34
Obrázek 25 Vzorky připravené pro měření reaktivity metodou Bischof–Uhde	35

Obrázek 26 Navažování vzorku na analytických vahách.....	36
Obrázek 27 Aparatura pro měření reaktivity vápenců	37
Obrázek 28 Mikroskopický snímek petrografie vzorku A (Všianský, 2015)	44
Obrázek 29 Mikroskopický snímek petrografie vzorku B (Všianský, 2015)	45
Obrázek 30 Mikroskopický snímek petrografie vzorku C (Všianský, 2015)	46
Obrázek 31 Mikroskopické snímky petrografie vzorku D (Všianský, 2015)	47
Obrázek 32 Mikroskopický snímek petrografie vzorku E (Všianský, 2015).....	48
Obrázek 33 Mikroskopické snímky petrografie vzorku F (Všianský, 2015).....	49
Obrázek 34 Mikroskopický snímek petrografie vzorku G (Všianský, 2015)	50
Obrázek 35 Mikroskopický snímek petrografie vzorku H (Všianský, 2015)	51
Obrázek 36 Mikroskopický snímek petrografie vzorku I (Všianský, 2015).....	52
Obrázek 37 Mikroskopický snímek petrografie vzorku J (Všianský, 2015).....	52
Obrázek 38 Zvolené roviny dle Millerových indexů	62
Obrázek 39 Schémata typů absorbérů pro mokrou vápencovou vypírku	81

Tabulka 1 Typy paliv používaných v různých vápenických pecích v roce 2003 v zemích EU-27 (převzato z BREF – Cementářský a vápenický průmysl; Tab. 2.11; s 206[19]).	23
Tabulka 2 Hodnoty standardu LaB ₆	39
Tabulka 3 Charakteristiky použitých vápenců	41
Tabulka 4 Chemické složení vzorku A	44
Tabulka 5 Chemické složení vzorku B	45
Tabulka 6 Chemické složení vzorku C	46
Tabulka 7 Chemické složení vzorku D	47
Tabulka 8 Chemické složení vzorku E.....	48
Tabulka 9 Chemické složení vzorku F.....	49
Tabulka 10 Chemické složení vzorku G	50
Tabulka 11 Chemické složení vzorku H	51
Tabulka 12 Chemické složení vzorku I.....	52
Tabulka 13 Chemické složení vzorku J.....	53
Tabulka 14 Granulometrie vzorků, počet potřebných cyklů pro její dosažení a poměr mísení u dvousložkových vzorků pro jejich homogenizaci	56
Tabulka 15 Chemická analýza vzorků a výsledné množství reaktivního CaCO ₃	59
Tabulka 16 Srovnání chemických analýz provedených na původních vzorcích (vápeneč) a vzorcích upravených pro reaktivitu vápenců (vzorek)	61
Tabulka 17 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1.....	63
Tabulka 18 Teploty vymizení linie CaCO ₃ a vzniku linie CaO	65
Tabulka 19 Velikost krystalitů po korekci – oblast 2.....	65
Tabulka 20 Velikost krystalitů po korekci – oblast 3.....	67
Tabulka 21 Vstupní hodnoty naměřených pološířek – oblast 1	81
Tabulka 22 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 1	82
Tabulka 23 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 1	83
Tabulka 24 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1.....	83
Tabulka 25 Vstupní hodnoty naměřených pološířek – oblast 2.....	84

Tabulka 26 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 2	85
Tabulka 27 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 2	86
Tabulka 28 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1	86
Tabulka 29 Vstupní hodnoty naměřených pološířek – oblast 3.....	87
Tabulka 30 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 3	88
Tabulka 31 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 3	89
Tabulka 32 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1	89
Graf 1 Schéma schodovitého zahřívání vzorku v závislosti na čase	38
Graf 2 Srovnání objemových hmotností vzorků	53
Graf 3 Srovnání porozity vzorků	54
Graf 4 Srovnání objemové hmotnosti vzorků a počtu potřebných cyklů pro dosažení stanovené granulometrie	56
Graf 5 Srovnání obsahu pórů menších než 32 μm ve vzorcích a počtu potřebných cyklů pro dosažení stanovené granulometrie.....	57
Graf 6 Srovnání celkového množství pórů a množství pórů menších než 32 μm ve vzorcích	57
Graf 7 Srovnání množství reaktivního CaCO_3 ve vzorcích.....	60
Graf 8 Srovnání množství zreagovaného CaCO_3 a množství pórů menších než 32 μm ve vzorcích.....	60
Graf 9 Srovnání doby úplné dekarbonatace kalcitu ve vzorcích (modře označeny jsou vzorky vybrané pro XRD analýzu.	61
Graf 10 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 1	64
Graf 11 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – detail	64
Graf 12 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 2	66
Graf 13 Srovnání velikostí krystalitů po korekci – oblast 3	67
Graf 15 Distribuce částic vzorku B.....	81
Graf 16 Distribuce částic vzorku C.....	81
Graf 14 Distribuce částic vzorku A	81
Graf 17 Distribuce částic vzorku D	81
Graf 21 Distribuce částic vzorku H	82
Graf 20 Distribuce částic vzorku G	82
Graf 18 Distribuce částic vzorku E.....	82
Graf 19 Distribuce částic vzorku F	82
Graf 24 Distribuce částic vzorku HR.....	83
Graf 25 Distribuce částic vzorku HS	83
Graf 23 Distribuce částic vzorku J.....	83
Graf 22 Distribuce částic vzorku I.....	83

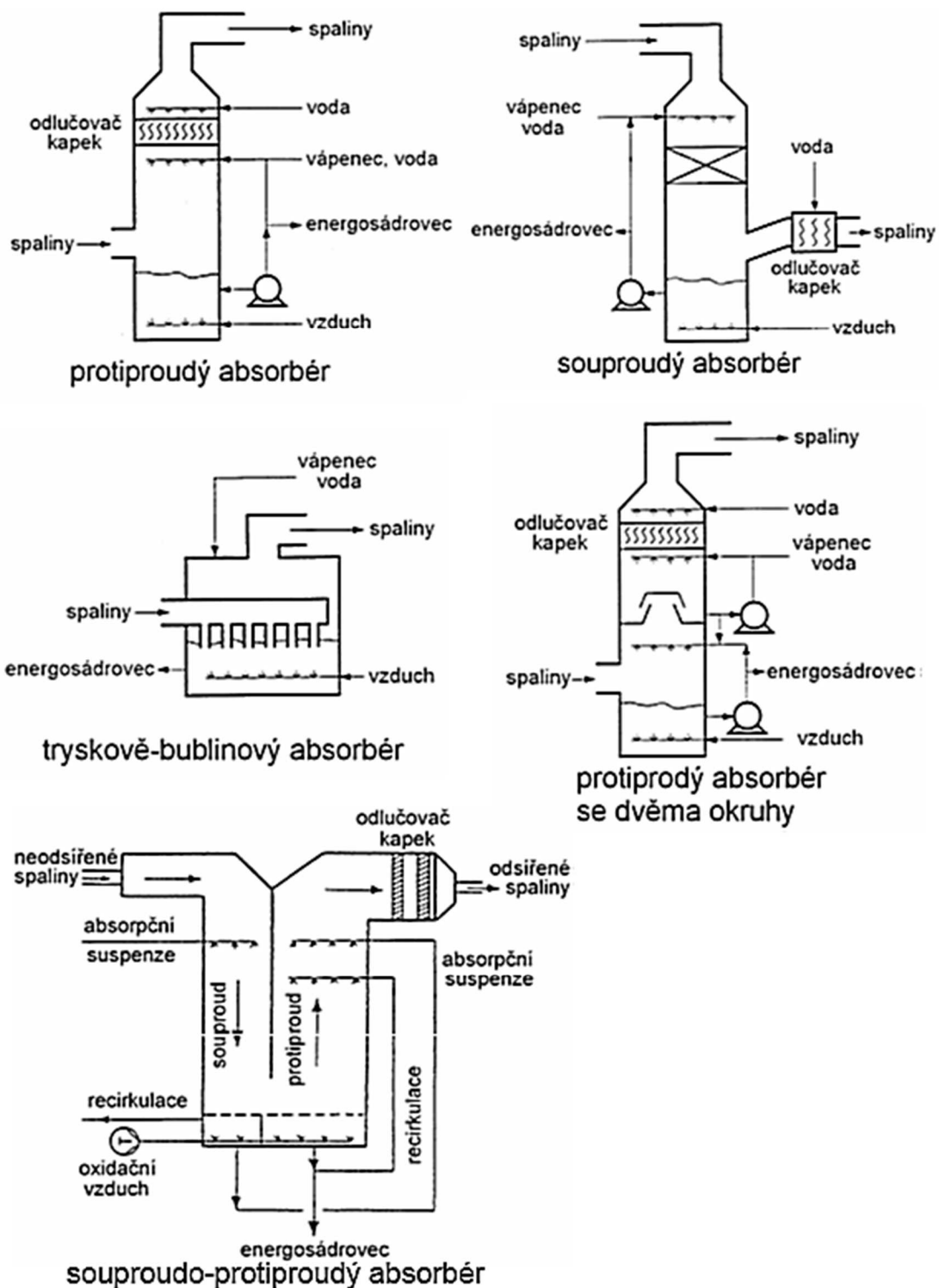
Seznam příloh

Příloha 1 Obrázek 39 Schémata typů absorbérů pro mokrou vápencovou vypírku

Příloha 2 Grafy distribuce částic vzorků vápence

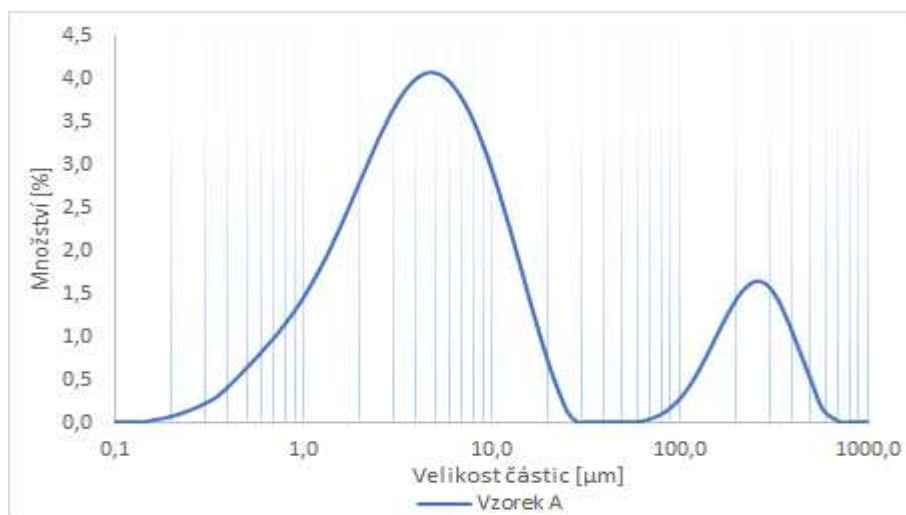
Příloha 3 Dílčí výpočty velikost krystalitů

Příloha 1

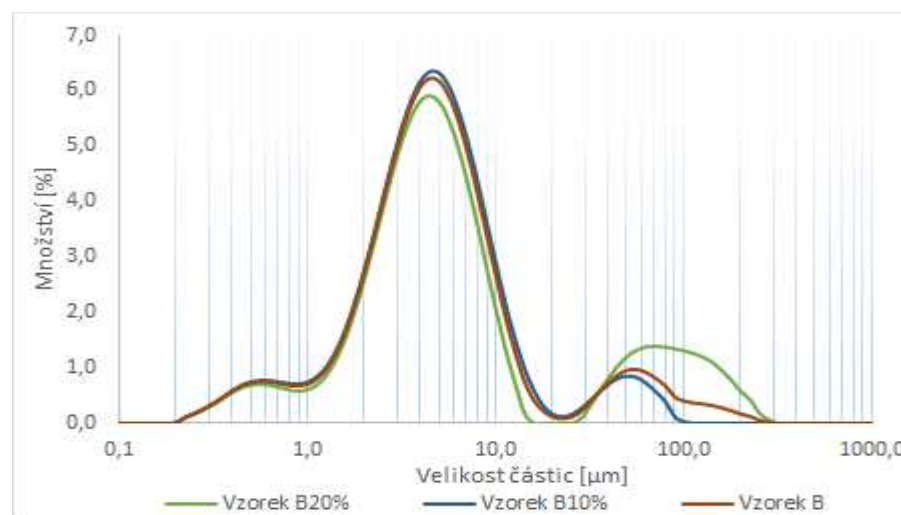


Obrázek 39 Schémata typů absorbérů pro mokrou vápencovou vypírku
(zdroj <http://users.fs.cvut.cz/~vybirpav/Ochrana%20ovzduši/Odsirovani.pdf>)

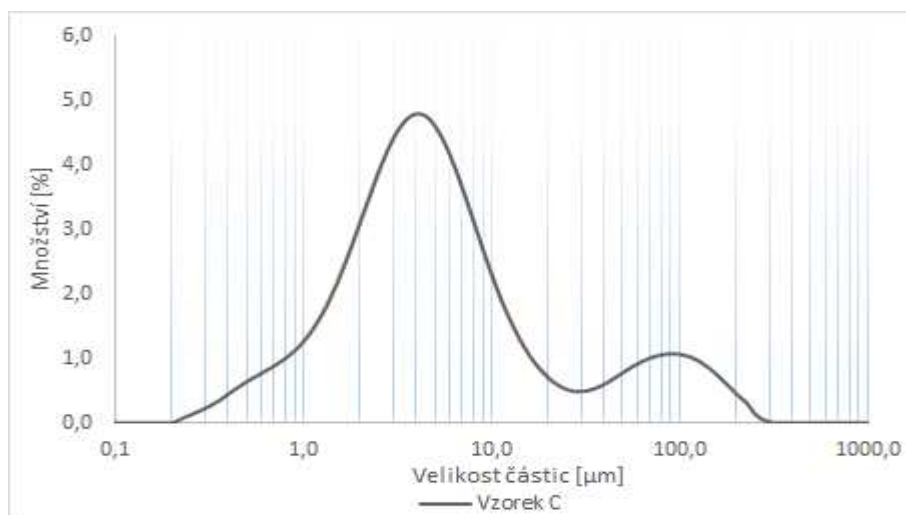
Graf 16 Distribuce částic vzorku A



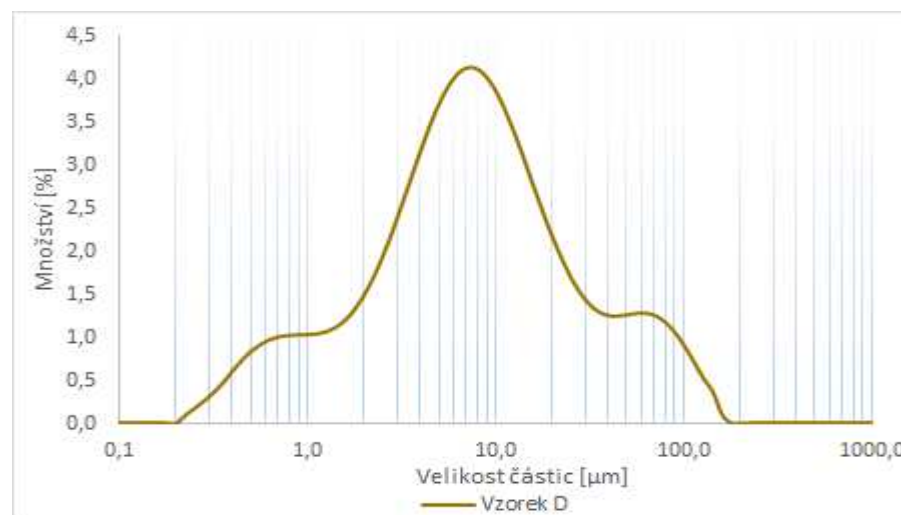
Graf 14 Distribuce částic vzorku B



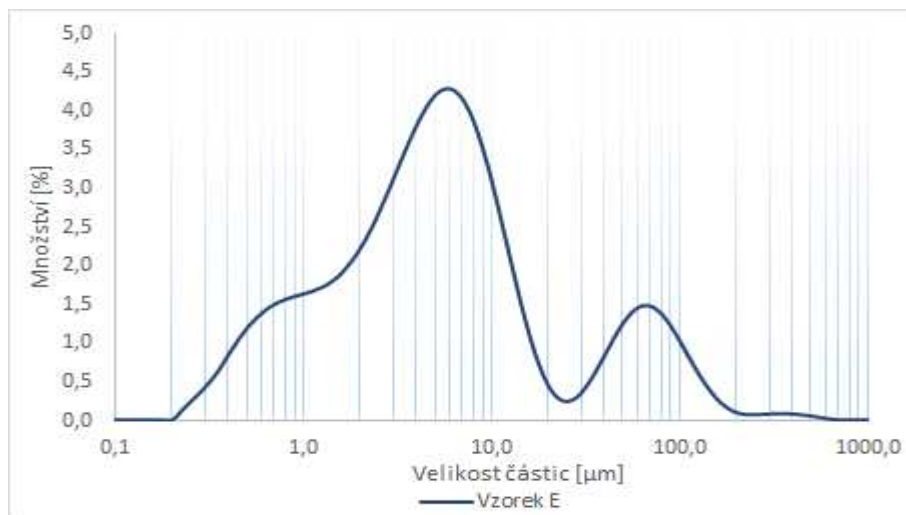
Graf 15 Distribuce částic vzorku C



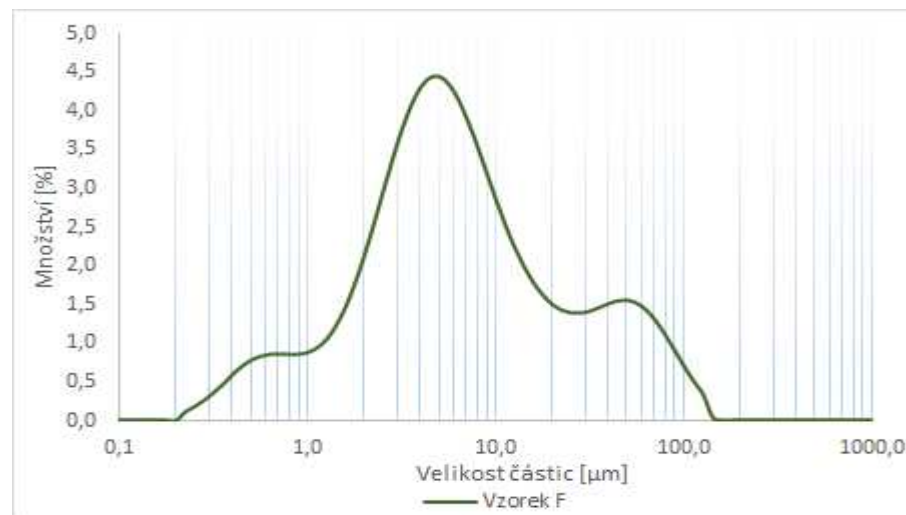
Graf 17 Distribuce částic vzorku D



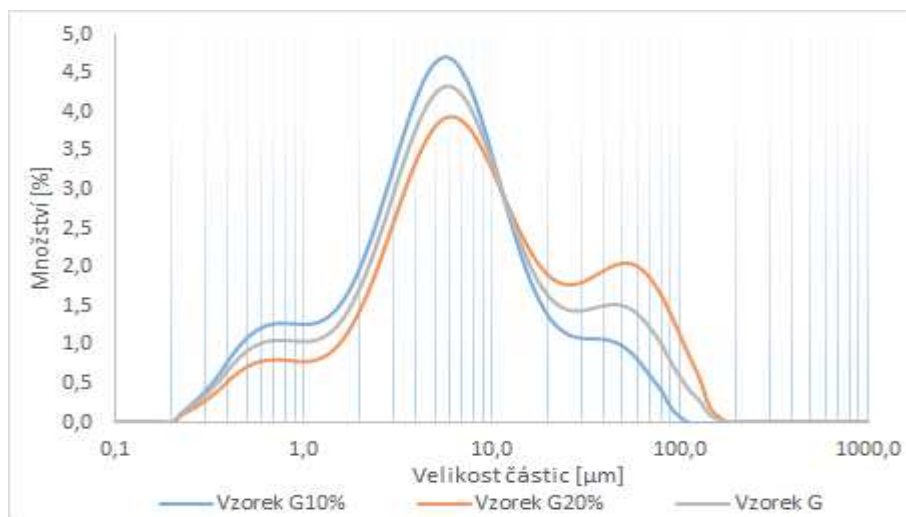
Graf 20 Distribuce částic vzorku E



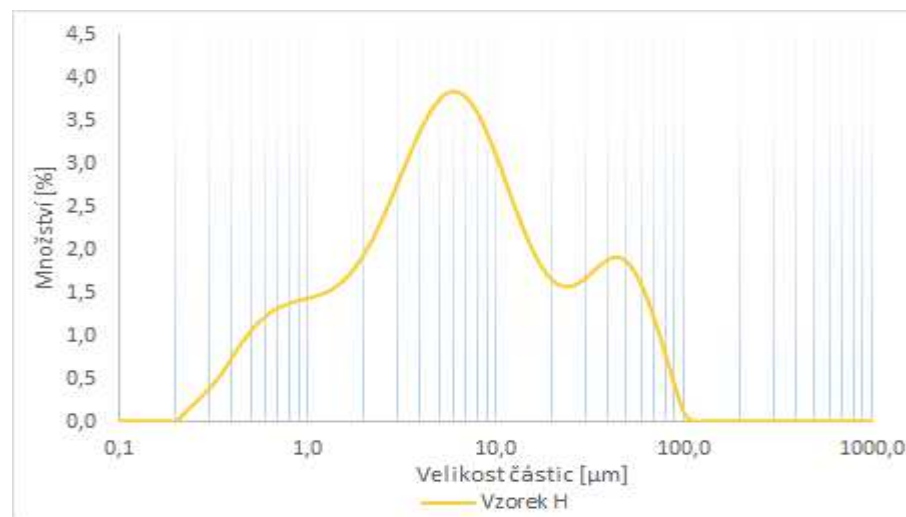
Graf 21 Distribuce částic vzorku F



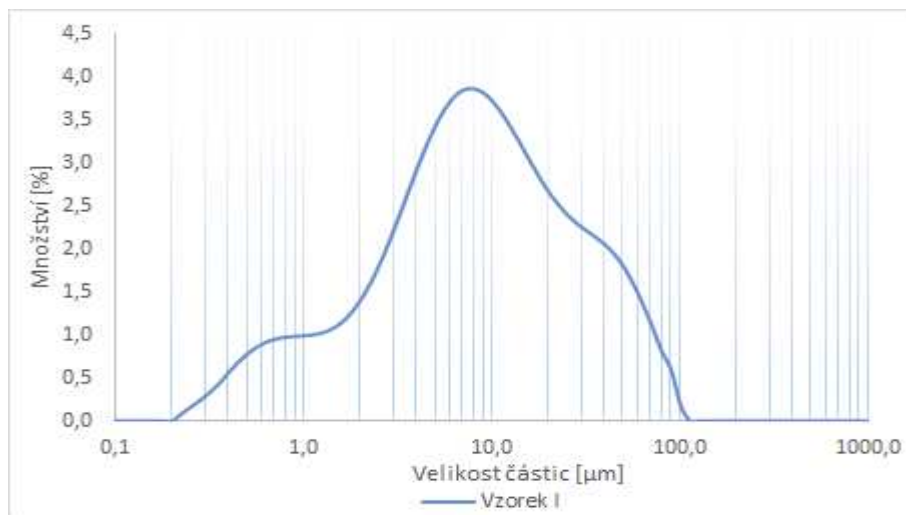
Graf 19 Distribuce částic vzorku G



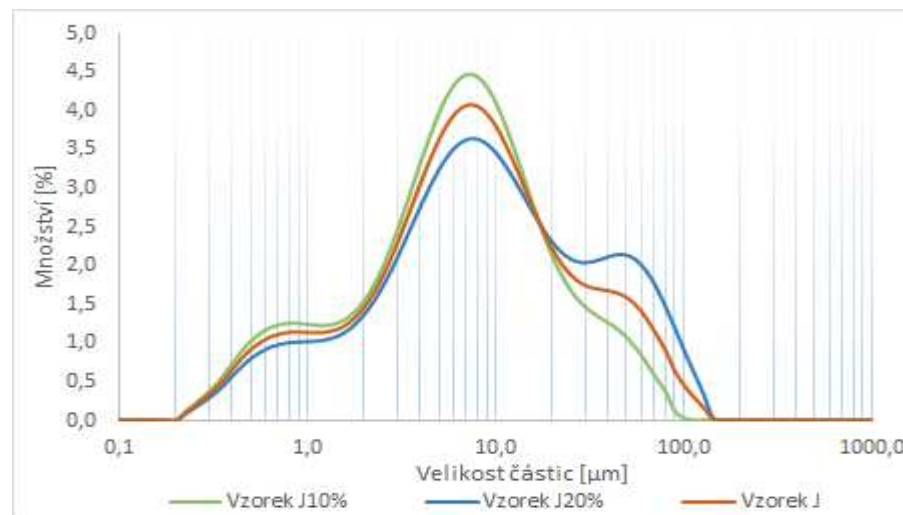
Graf 18 Distribuce částic vzorku H



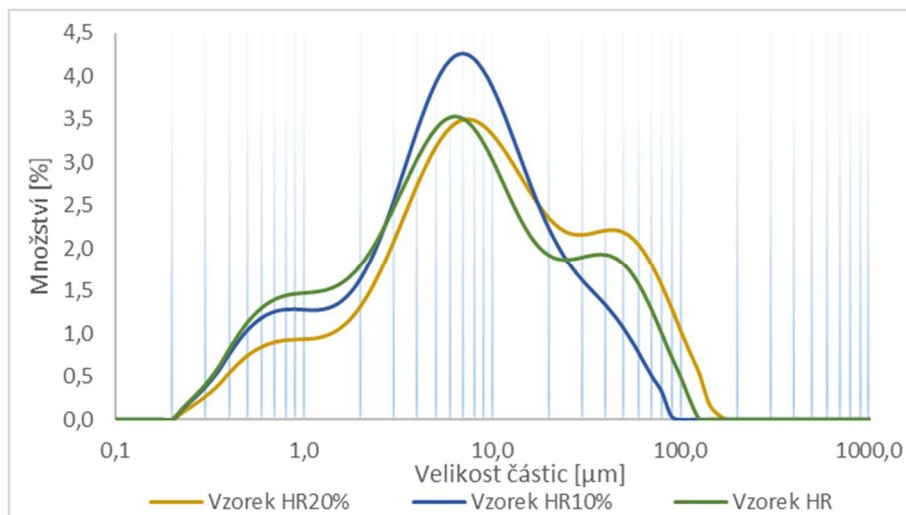
Graf 25 Distribuce částic vzorku I



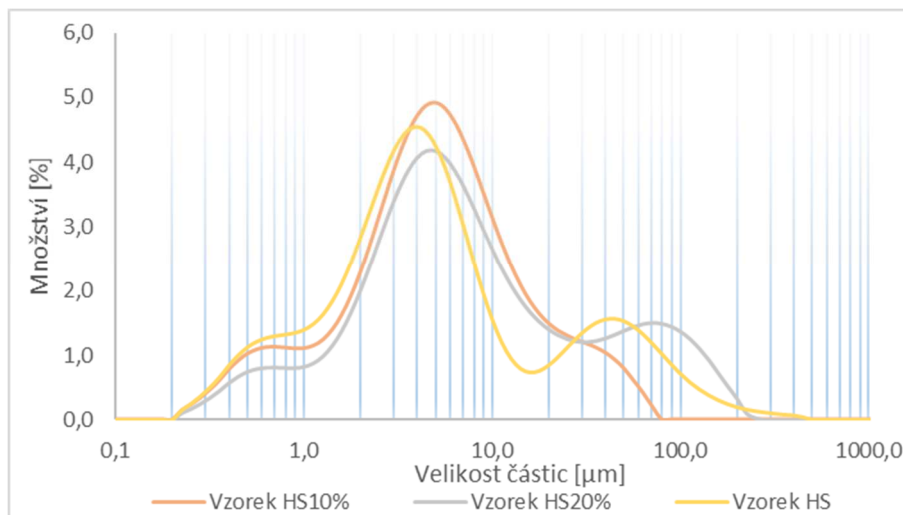
Graf 24 Distribuce částic vzorku J



Graf 22 Distribuce částic vzorku HR



Graf 23 Distribuce částic vzorku HS



Příloha 3

Dílčí výpočty velikost krystalitů

Oblast 1 (rovina 2 2 0)

Pro následné vyhodnocení velikosti krystalitu byla použita Scherrerova rovnice, která po úpravě pro oblast 1 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{B(2\theta)} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(0,831228)} \cdot \frac{1}{B(2\theta)}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

Tabulka 21 Vstupní hodnoty naměřených pološířek – oblast 1

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00932	-	-	-	-	-
633	0,00524	0,00573	0,00540	0,00519	-	-
666	0,00529	0,00517	0,00506	0,00515	-	0,00515
700	0,00518	0,00499	0,00504	0,00517	-	0,00515
733	0,00503	0,00478	0,00487	0,00501	0,00510	0,00491
766	0,00485	0,00464	0,00478	0,00487	0,00470	0,00484
800	0,00459	0,00438	0,00457	0,00461	0,00438	0,00464
833	0,00452	0,00421	0,00443	0,00438	0,00398	0,00443
866	0,00423	0,00398	0,00414	0,00421	0,00377	0,00417
900	0,00393	0,00368	0,00393	0,00391	0,00361	0,00396
933	0,00356	0,00347	0,00363	0,00370	0,00325	0,00361
966	0,00339	0,00330	0,00337	0,00341	0,00309	0,00351
1000	0,00316	0,00326	0,00316	0,00316	0,00293	0,00321
1033	0,00297	0,00314	0,00298	0,00297	0,00269	0,00309
1066	0,00281	0,00300	0,00281	0,00279	0,00251	0,00295
1100	0,00274	0,00297	0,00269	0,00271	0,00239	0,00285

Tabulka 22 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 1

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	220,85	-	-	-	-	-
633	392,46	358,89	381,04	396,01	-	-
666	388,83	398,15	406,38	399,50	-	399,37
700	396,81	412,06	407,79	398,15	-	399,50
733	409,20	430,10	422,40	410,63	403,60	419,39
766	423,91	443,02	430,10	422,40	438,09	425,44
800	448,07	469,48	449,78	446,38	469,48	443,02
833	454,99	488,94	463,94	469,48	516,80	463,94
866	486,92	516,80	497,19	488,94	545,48	493,03
900	523,68	558,66	523,68	526,02	569,45	519,30
933	577,54	592,33	566,71	555,76	633,37	569,17
966	607,27	623,65	610,73	604,16	665,91	586,44
1000	650,84	630,32	651,20	650,84	701,15	640,59
1033	693,31	654,82	689,26	693,31	765,30	665,91
1066	731,59	685,26	732,05	736,62	818,41	697,41
1100	750,69	693,31	765,30	760,37	860,20	723,07

Takto byla vypočítána velikost krystalitů před korekcí. Od naměřených hodnot však bylo nutné odečíst hodnoty na přístrojovém rozšíření. Scherrerova rovnice tak po úpravě pro oblast 1 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(0,831228)} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - 0,001406022^2}}$$

Kde

β ... šíře píku v polovině jeho výšky po korekci [rad]

b ... rozšíření píků vlivem nedokonalostí přístroje [rad]

Tabulka 23 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 1

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00921	-	-	-	-	-
633	0,00505	0,00556	0,00521	0,00500	-	-
666	0,00510	0,00497	0,00486	0,00495	-	0,00496
700	0,00499	0,00479	0,00485	0,00497	-	0,00495
733	0,00483	0,00457	0,00466	0,00481	0,00490	0,00470
766	0,00464	0,00443	0,00457	0,00466	0,00448	0,00463
800	0,00437	0,00415	0,00435	0,00439	0,00415	0,00443
833	0,00430	0,00397	0,00421	0,00415	0,00372	0,00421
866	0,00398	0,00372	0,00389	0,00397	0,00350	0,00393
900	0,00367	0,00340	0,00367	0,00365	0,00333	0,00370
933	0,00327	0,00318	0,00335	0,00342	0,00293	0,00333
966	0,00308	0,00298	0,00306	0,00310	0,00275	0,00321
1000	0,00283	0,00295	0,00283	0,00283	0,00258	0,00289
1033	0,00261	0,00281	0,00263	0,00261	0,00229	0,00275
1066	0,00244	0,00265	0,00243	0,00241	0,00208	0,00259
1100	0,00235	0,00261	0,00229	0,00231	0,00193	0,00247

Tabulka 24 Velikost krystalitů po korekci – oblast 1

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	223,41	-	-	-	-	-
633	407,38	370,20	394,66	411,37	-	-
666	403,33	413,77	423,03	415,28	-	415,13
700	412,26	429,45	424,61	413,77	-	415,28
733	426,21	449,98	441,18	427,82	419,89	437,76
766	442,91	464,84	449,98	441,18	459,15	444,65
800	470,69	495,69	472,67	468,72	495,69	464,84
833	478,72	518,76	489,18	495,69	552,40	489,18
866	516,35	552,40	528,64	518,76	587,86	523,65
900	560,83	604,45	560,83	563,70	618,19	555,46
933	628,57	647,78	614,69	600,79	702,60	617,83
966	667,48	689,41	672,08	663,35	747,85	640,10
1000	726,69	698,45	727,19	726,69	798,84	712,50
1033	787,31	732,24	781,39	787,31	897,91	747,85
1066	844,77	775,57	845,47	852,54	987,29	793,33
1100	874,56	787,31	897,91	889,97	1063,36	831,73

Oblast 2 (rovina 1 1 1)

Pro následné vyhodnocení velikosti krystalitu byla použita Scherrerova rovnice, která po úpravě pro oblast 2 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{B(2\theta)} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(0,57898)} \cdot \frac{1}{B(2\theta)}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

Tabulka 25 Vstupní hodnoty naměřených pološírek – oblast 2

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00509	0,00562	0,00554	0,00286	-	-
633	0,00579	0,00564	0,00552	0,00576	-	0,00547
666	0,00569	0,00558	0,00553	0,00581	-	0,00565
700	0,00554	0,00532	0,00537	0,00562	-	0,00553
733	0,00535	0,00509	0,00526	0,00541	0,00539	0,00531
766	0,00517	0,00481	0,00503	0,00527	0,00505	0,00518
800	0,00494	0,00465	0,00485	0,00501	0,00480	0,00490
833	0,00475	0,00435	0,00460	0,00475	0,00437	0,00470
866	0,00443	0,00411	0,00431	0,00451	0,00411	0,00444
900	0,00408	0,00380	0,00408	0,00414	0,00377	0,00415
933	0,00379	0,00354	0,00381	0,00380	0,00349	0,00387
966	0,00351	0,00346	0,00354	0,00352	0,00328	0,00360
1000	0,00329	0,00331	0,00328	0,00319	0,00302	0,00342
1033	0,00306	0,00319	0,00309	0,00304	0,00279	0,00320
1066	0,00289	0,00314	0,00291	0,00283	0,00256	0,00304
1100	0,00277	0,00303	0,00278	0,00276	0,00249	0,00292

Tabulka 26 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 2

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	322,03	291,63	295,58	572,59	-	-
633	282,76	290,55	296,98	284,39	-	299,63
666	287,96	293,36	296,14	281,91	-	289,74
700	295,76	308,09	304,98	291,54	-	296,04
733	306,18	321,81	311,46	302,82	304,09	308,29
766	317,14	340,36	325,72	310,84	324,48	316,50
800	331,70	352,63	337,42	327,08	341,47	334,06
833	345,11	376,67	356,24	345,11	375,17	348,18
866	369,56	398,74	380,03	363,13	398,58	369,12
900	401,82	430,75	401,82	395,22	434,74	394,56
933	431,94	463,04	429,77	431,35	469,52	422,99
966	466,72	473,79	463,04	464,87	499,23	454,52
1000	497,64	495,28	500,02	513,14	542,17	479,59
1033	535,68	512,86	530,23	539,68	586,17	512,02
1066	567,06	522,27	562,64	578,94	640,55	539,06
1100	591,34	541,24	590,22	592,46	657,13	560,96

Takto byla vypočítána velikost krystalitů před korekcí. Od naměřených hodnot však bylo nutné odečíst hodnoty na přístrojovém rozšíření. Scherrerova rovnice tak po úpravě pro oblast 2 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(0,57898)} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - 0,001296122^2}}$$

Kde

β ... šíře píku v polovině jeho výšky po korekci [rad]

b ... rozšíření píků vlivem nedokonalostí přístroje [rad]

Tabulka 27 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 2

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00492	0,00547	0,00539	0,00255	-	-
633	0,00565	0,00549	0,00536	0,00561	-	0,00531
666	0,00554	0,00543	0,00538	0,00566	-	0,00550
700	0,00538	0,00516	0,00521	0,00547	-	0,00538
733	0,00519	0,00492	0,00510	0,00525	0,00523	0,00515
766	0,00500	0,00464	0,00486	0,00511	0,00488	0,00501
800	0,00477	0,00446	0,00468	0,00484	0,00462	0,00473
833	0,00457	0,00415	0,00441	0,00457	0,00417	0,00452
866	0,00424	0,00390	0,00411	0,00432	0,00390	0,00424
900	0,00387	0,00358	0,00387	0,00394	0,00354	0,00394
933	0,00356	0,00329	0,00358	0,00357	0,00324	0,00365
966	0,00326	0,00321	0,00329	0,00328	0,00301	0,00336
1000	0,00303	0,00304	0,00301	0,00292	0,00273	0,00316
1033	0,00277	0,00292	0,00280	0,00274	0,00248	0,00293
1066	0,00258	0,00286	0,00261	0,00252	0,00220	0,00275
1100	0,00245	0,00274	0,00245	0,00244	0,00213	0,00262

Tabulka 28 Velikost krystalitů po korekci – oblast 2

Teplota [°C]	Velikost krystalitů [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	-	-	304,01	-	-	-
633	290,11	298,54	305,53	291,87	-	308,42
666	295,74	301,60	304,62	289,20	-	297,67
700	304,21	317,67	314,27	299,62	-	304,51
733	315,58	332,78	321,37	311,91	313,30	317,89
766	327,62	353,41	337,11	320,69	335,73	326,91
800	343,75	367,21	350,13	338,61	354,66	346,38
833	358,74	394,61	371,29	358,74	392,88	362,20
866	386,45	420,21	398,47	379,11	420,01	385,95
900	423,81	458,19	423,81	416,09	463,00	415,31
933	459,62	497,64	457,00	458,90	505,71	448,88
966	502,22	511,05	497,64	499,92	543,42	487,11
1000	541,37	538,33	544,45	561,50	600,21	518,36
1033	591,43	561,13	584,13	596,83	661,63	560,04
1066	634,51	573,53	628,34	651,29	743,05	595,99
1100	669,09	598,93	667,48	670,72	769,30	626,00

Oblast 3 (rovina 2 0 0)

Pro následné vyhodnocení velikosti krystalitu byla použita Scherrerova rovnice, která po úpravě pro oblast 3 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{B(2\theta)} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(1,03463)} \cdot \frac{1}{B(2\theta)}$$

Kde

B ...šíře píku v polovině jeho výšky [rad]

θ ...Braggův úhel [rad]

K ...Scherrerova konstanta [-]

λ ...vlnová délka záření [Å]

L ... rozměr krystalitu v kolmém směru k difrakční rovině [Å]

Tabulka 29 Vstupní hodnoty naměřených pološírek – oblast 3

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00563	0,00597	0,00577	0,00584	-	-
633	0,00602	0,00578	0,00560	0,00599	-	0,00571
666	0,00593	0,00581	0,00574	0,00597	-	0,00580
700	0,00585	0,00553	0,00559	0,00585	0,00459	0,00573
733	0,00564	0,00534	0,00548	0,00567	0,00571	0,00562
766	0,00546	0,00508	0,00527	0,00550	0,00539	0,00546
800	0,00529	0,00484	0,00508	0,00522	0,00506	0,00522
833	0,00503	0,00455	0,00490	0,00513	0,00471	0,00499
866	0,00471	0,00429	0,00461	0,00482	0,00433	0,00475
900	0,00421	0,00396	0,00461	0,00445	0,00401	0,00440
933	0,00389	0,00365	0,00389	0,00401	0,00365	0,00410
966	0,00356	0,00346	0,00360	0,00365	0,00326	0,00375
1000	0,00319	0,00326	0,00323	0,00319	0,00291	0,00333
1033	0,00290	0,00314	0,00301	0,00298	0,00255	0,00311
1066	0,00269	0,00299	0,00276	0,00276	0,00236	0,00290
1100	0,00254	0,00293	0,00262	0,00254	0,00236	0,00274

Tabulka 30 Velikost krystalitů před korekcí – oblast 3

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	482,01	454,95	470,35	464,45	-	-
633	450,60	469,78	484,41	453,22	-	474,94
666	457,35	466,96	472,78	454,68	-	468,37
700	464,18	490,52	485,92	464,18	591,60	474,08
733	481,41	508,14	495,20	478,45	475,67	483,05
766	496,78	534,31	515,03	493,63	503,21	496,94
800	513,17	561,30	534,31	520,03	536,15	520,20
833	539,87	595,91	553,51	528,86	575,84	543,84
866	575,84	632,23	589,14	563,33	627,13	571,82
900	645,34	685,12	589,14	609,69	676,19	617,18
933	697,10	744,10	697,41	676,19	744,10	661,81
966	762,33	785,42	754,93	744,10	831,60	723,35
1000	849,76	831,60	840,58	849,76	932,24	814,19
1033	936,73	863,92	901,98	909,36	1063,51	873,62
1066	1009,68	908,30	982,27	984,13	1148,28	935,61
1100	1067,16	925,04	1035,21	1068,62	1151,68	990,40

Takto byla vypočítána velikost krystalitů před korekcí. Od naměřených hodnot však bylo nutné odečíst hodnoty na přístrojovém rozšíření. Scherrerova rovnice tak po úpravě pro oblast 3 vypadala takto:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} = \frac{0,89 \cdot 1,5406}{\cos(1,03463)} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - 0,001292633^2}}$$

Kde

β ... šíře píku v polovině jeho výšky po korekci [rad]

b ... rozšíření píků vlivem nedokonalostí přístroje [rad]

Tabulka 31 Data po korekci na přístrojovém rozšíření – oblast 3

Teplota [°C]	FWHM [rad]					
	A	C	D	F	H	I
600	0,00548	0,00582	0,00562	0,00570	-	-
633	0,00588	0,00563	0,00545	0,00585	-	0,00557
666	0,00579	0,00567	0,00559	0,00583	-	0,00565
700	0,00570	0,00538	0,00543	0,00570	0,00440	0,00558
733	0,00549	0,00518	0,00533	0,00552	0,00556	0,00547
766	0,00531	0,00491	0,00511	0,00534	0,00524	0,00531
800	0,00513	0,00466	0,00491	0,00506	0,00489	0,00505
833	0,00486	0,00437	0,00473	0,00497	0,00453	0,00482
866	0,00453	0,00409	0,00442	0,00464	0,00413	0,00457
900	0,00400	0,00374	0,00442	0,00426	0,00380	0,00420
933	0,00367	0,00341	0,00367	0,00380	0,00341	0,00389
966	0,00332	0,00320	0,00335	0,00341	0,00300	0,00352
1000	0,00292	0,00300	0,00296	0,00292	0,00261	0,00307
1033	0,00259	0,00286	0,00272	0,00269	0,00220	0,00283
1066	0,00236	0,00269	0,00244	0,00244	0,00198	0,00260
1100	0,00219	0,00263	0,00228	0,00219	0,00197	0,00242

Tabulka 32 Velikost krystalitů po korekci – oblast 3

Teplota [°C]	Velikost krystalitu [Å]					
	A	C	D	F	H	I
600	495,23	466,02	482,61	476,25	-	-
633	461,35	482,00	497,84	464,17	-	487,58
666	468,60	478,96	485,24	465,73	-	480,47
700	475,95	504,47	499,48	475,95	616,58	486,64
733	494,58	523,70	509,57	491,38	488,37	496,37
766	511,30	552,50	531,26	507,86	518,31	511,47
800	529,21	582,50	552,50	536,75	554,54	536,94
833	558,66	621,46	573,81	546,48	598,80	563,05
866	598,80	663,00	613,79	584,77	657,13	594,28
900	678,16	724,79	613,79	637,13	714,24	645,71
933	739,01	795,74	739,38	714,24	795,74	697,35
966	818,16	846,90	809,03	795,74	905,65	770,51
1000	929,26	905,65	917,29	929,26	1040,41	883,30
1033	1046,66	947,86	998,83	1008,88	1233,42	960,72
1066	1151,55	1007,43	1111,38	1114,08	1371,53	1045,09
1100	1239,12	1030,42	1189,86	1241,42	1377,34	1123,19